



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Związki koordynacyjne wybranych jonów metali przejściowych z ligandami triiminowymi : synteza, struktura, właściwości fotoluminescencyjne i magnetyczne oraz aktywność katalityczna i biologiczna

**Author:** Katarzyna Choroba

**Citation style:** Choroba Katarzyna. (2021). Związki koordynacyjne wybranych jonów metali przejściowych z ligandami triiminowymi : synteza, struktura, właściwości fotoluminescencyjne i magnetyczne oraz aktywność katalityczna i biologiczna. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski  
Instytut Chemii



mgr Katarzyna Choroba

**Związki koordynacyjne wybranych jonów metali przejściowych  
z ligandami triiminowymi – synteza, struktura, właściwości  
fotoluminescencyjne i magnetyczne oraz aktywność  
katalityczna i biologiczna**

Rozprawa doktorska

**Promotor:** prof. dr hab. Barbara Machura  
**Promotor Pomocniczy:** dr Anna Maroń

Katowice 2021

*Składam najserdeczniejsze podziękowania  
dla koleżanek i kolegów z Zespołu Fizykochemii  
Związków Metali Przejściowych,  
za pomoc i życzliwą atmosferę  
oraz  
Prof. Barbarze Machurze  
za nieustanne wsparcie i cenne uwagi*

*Pracę tę dedykuję Damianowi.*

## Spis treści

Streszczenie.....	4
Abstract .....	5
Wykaz skrótów użytych w pracy .....	6
1. Wstęp.....	12
<b>CZEŚĆ TEORETYCZNA</b> .....	14
2. 2,2':6',2"-terpirydyna – synteza, struktura, właściwości optyczne, aktywność biologiczna.....	15
3. 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna jako analogi 2,2':6',2"-terpirydyny. ....	18
4. Związki koordynacyjne metali przejściowych z ligandami terpirydynowymi i jej analogami.....	20
4.1 Aktywność cytotoksyczna .....	20
4.2 Właściwości luminescencyjne .....	32
4.3 Własności katalityczne .....	41
4.4 Magnetyzm molekularny .....	44
<b>CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA</b> .....	59
5. Cel i zakres pracy .....	60
6. Synteza oraz metodyka badań .....	62
6.1 Tridentne ligandy N-donorowe.....	62
6.2 Metody syntezy związków koordynacyjnych.....	64
6.2.1 Związki platyny(II) .....	66
6.2.2 Związki złota(III).....	67
6.2.3 Związki miedzi(II) .....	67
6.2.4 Związki renu(I) .....	68
6.2.5 Związki kobaltu(II) .....	69
6.3 Charakterystyka otrzymanych związków .....	69
6.4 Metody analizy otrzymanych związków .....	77
6.4.1 Rentgenowska analiza strukturalna.....	77
6.4.2 Spektrometria mas HRMS .....	77
6.4.3 Badania rentgenowskie metodą proszkową XPRD.....	78
6.4.4 Spektroskopia NMR .....	78
6.4.5 Spektroskopia IR.....	78
6.4.6 Spektroskopia UV-Vis.....	79
6.4.7 Spektrofluorymetria .....	79
6.4.8 Badania biologiczne.....	80
6.4.8.1 Hodowla komórkowa .....	81
6.4.8.2 Aktywność cytotoksyczna (test MTS) .....	81
6.4.8.3 Mikroskopia fluorescencyjna – określanie apoptozy przez barwienie Hoechst.....	82
6.4.8.4 Określanie apoptozy przy użyciu cytometrii przepływowej .....	82
6.4.8.5 Mikroskopia fluorescencyjna – internalizacja związków .....	83
6.4.8.6 Badanie wytwarzania reaktywnych form tlenu (RFT) .....	83
6.4.9 Obliczenia teoretyczne.....	83
6.4.10 Femtosekundowa absorpcja przejściowa.....	84
6.4.11 Elektroluminescencja.....	85
6.4.11.1 Woltamperometria cykliczna .....	85
6.4.11.2 Warstwy, blendy i diody OLED .....	85
6.4.12 Badania katalityczne.....	86
6.4.13 Badania magnetyczne .....	87
<b>PRZEDSTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW</b> .....	88
7. Charakterystyka strukturalna .....	89
7.1 Związki czterokoordynacyjne – platyny(II), złota(III) oraz miedzi(II) .....	89
7.2 Związki 5-koordynacyjne miedzi(II) i kobaltu(II).....	105
7.3 Związki 6-koordynacyjne kobaltu(II) i renu(I).....	117
8. Aktywność biologiczna związków platyny(II), złota(III) i miedzi(II) .....	124
9. Związki miedzi(II) jako katalizatory utleniania alkanów i alkoholi .....	141
10. Badania właściwości optycznych .....	149
11. Magnetyzm związków koordynacyjnych kobaltu(II).....	194
12. Podsumowanie .....	204
13. Literatura .....	210
14. Życiorys oraz dorobek naukowy autorki .....	220
<b>ANEKS</b> .....	224



## Streszczenie

2,2':6',2''-Terpirydyna i jej analogi są szeroko stosowanymi blokami budulcowymi w chemii koordynacyjnej, umożliwiającymi otrzymanie trwałych związków koordynacyjnych metali przejściowych o właściwościach istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Łatwość strukturalnych modyfikacji tych ligandów, dzięki opracowaniu jednoetapowej syntezy Kröhnke'go, pozwala także na prowadzenie systematycznych badań wpływu struktury liganda na właściwości związku koordynacyjnego. Niniejsza praca przedstawia badania nad grupą związków koordynacyjnych wybranych metali przejściowych: platyny(II), złota(III), miedzi(II), kobaltu(II) oraz renu(II) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydiny, 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydiny oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydiny. Otrzymane związki poddane zostały analizie strukturalnej oraz eksperymentom określającym ich właściwości w zakresie aktywności biologicznej, katalitycznej, luminescencji oraz magnetyzmu.

W grupie związków złota(III), platyny(II) i miedzi(II) wykazujących aktywność biologiczną stwierdzono, że wprowadzenie podstawnika do liganda triiminowego prowadzi do zwiększenia cytotoksyczności związków, a podstawniki warunkujące mały kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną podstawnika a płaszczyzną centralnej pirydyny rdzenia sprzyjają uzyskaniu płaskiej struktury jonu kompleksowego  $[MCl(N^{\wedge}N^{\wedge}N-\kappa^3N)]^{n+}$  i zwiększają zdolność ich oddziaływania z DNA komórek. Badania mechanizmu śmierci komórkowej wykazały, że otrzymane związki wywoływały stres oksydacyjny wskutek wytwarzania reaktywnych form tlenu powodując apoptozę komórek. Szczególnie silny wpływ rdzenia na właściwości biologiczne i katalityczne potwierdzono w przypadku związków miedzi(II). Związki Cu(II) z ligandami 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowymi były zdecydowanie lepszymi katalizatorami reakcji utleniania alkanów lub alkoholi z udziałem „zielonych” utleniaczy w porównaniu z analogami terpirydynowymi, a ich mechanizm katalizowania reakcji opierał się na generowaniu rodnika hydroksylowego HO $\cdot$ . Z kolei terpirydynowe związki koordynacyjne Cu(II) z reguły wykazywały większą aktywność cytotoksyczną. Dla karbonylowych związków renu(I), badania właściwości emisyjnych oraz fotodynamiki stanów wzbudzonych wykazały, że wprowadzanie silnie elektronodonorowych podstawników przyłączonych do rdzenia liganda prowadzi do wyraźnego wzrostu czasów życia stanów wzbudzonych i zwiększenia potencjału tych związków jako warstwy aktywnej w diodach elektroluminescencyjnych OLED. Badania niskotemperaturowe podatności magnetycznej w stałym oraz zmiennym polu magnetycznym potwierdziły, że otrzymane związki koordynacyjne kobaltu(II) posiadają właściwości magnesów pojedynczego jonu (SIM) w których powolna relaksacja magnetyczna typu spin-sieć zachodzi z udziałem różnorodnych mechanizmów.

Korelacja wyników badań strukturalnych z wynikami badań biologicznych, katalitycznych, spektroskopowych i magnetycznych dla poszczególnych grup związków, pozwoliła na wyznaczenie szeregu zależności struktura–właściwości, istotnych dla projektowania kolejnych związków koordynacyjnych i poprawy ich pożądaných parametrów fizykochemicznych.

## Abstract

2,2':6',2''-Terpyridine and its analogs are widely used building blocks in coordination chemistry used to obtain stable transition metal complexes with important properties for potential applications. The ease of structural modification of these ligands, due to the development of a one-step Kröhnke synthesis, allows for systematic studies of the influence of the ligand structure on the properties of the coordination compound. This work presents research on a group of coordination compounds of selected transition metals: platinum(II), gold(III), copper(II), cobalt(II) and rhenium(II) with derivatives of 2,2':6',2''-terpyridine, 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine and 2,6-di(pyrazin-2-yl)pyridine. The obtained compounds were subjected to structural analysis and experiments determining their properties in biological, catalytic, luminescent and magnetic activity.

In the group of gold(III), platinum(II), and copper(II) complexes with biological activity, it was found that the introduction of a substituent into the trimimine ligand leads to an increase in the cytotoxicity of the compounds and the substituents displaying a small dihedral angle between the plane of the substituent and the plane of the central pyridine of the ligand's core favored the planar structure of the complex ion  $[MCl(N^{\wedge}N^{\wedge}N-\kappa^3N)]^{n+}$  and increased their ability to interact with the DNA of cells. Research on the mechanism of cell death showed that the obtained compounds induced oxidative stress due to the production of reactive oxygen species, causing cell apoptosis. A particularly strong influence of the change in ligand's core on biological and catalytic properties was confirmed in the case of copper(II) complexes. Cu(II) compounds with 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine ligands were much better catalysts for the oxidation of alkanes or alcohols with the participation of "green" oxidants in comparison to their terpyridine analogues, and their mechanism of catalyzing the reaction was based on generating the hydroxyl radical  $HO^{\bullet}$ . On the other hand, Cu(II) coordination compounds with 2,2':6',2''-terpyridine ligands, as a rule, showed higher cytotoxic activity. For carbonyl rhenium(I) compounds, studies of the emission properties and photodynamics of excited states showed that the introduction of strong electron-donating substituents attached to the ligand core leads to a significant increase in the lifetime of excited states and bigger potential of these compounds as an active layer in OLEDs. Low-temperature studies of magnetic susceptibility in a constant and alternating magnetic current confirmed that the obtained cobalt(II) coordination compounds have the single-ion magnets (SIM) properties and their spin-lattice slow magnetic relaxation occurs via various mechanisms.

The correlation of the structural tests with the results of biological, catalytic, spectroscopic and magnetic experiments for all groups of compounds allowed for the determination of structure-property relationships, important for future design of coordination compounds and improving of desired physicochemical parameters.

## Wykaz skrótów użytych w pracy

### Ligandy pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny:

#### terpy, terpirydyna – 2,2':6',2''-terpirydyna

4'-R-terpy – 4'-R-podstawiona 2,2':6',2''-terpirydyna  
1-naph-terpy – 4'-(1-naftylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
2,4-F<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(2,4-difluorofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
2-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(2-trifluorometylo)-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
2-naph-O-terpy – 4'-((2-naftylo)metoksy)-2,2':6',2''-terpirydyna  
2-naph-terpy – 4'-(2-naftylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
2-py-terpy – 4'-(2-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
2-quin-terpy – 4'-(2-chinolino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
2-thz-terpy – 4'-(2-tiazolo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
2-tolyl-terpy – 4'-(2-metylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(3,4-dimetoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
3,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(3,5-dimetoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
3-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(3-metoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
3-py-terpy – 4'-(3-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-metoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
4-CH<sub>3</sub>O-naph-terpy – 4'-(4-metoksynaftylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-chlorofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
4-CN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-cyjanofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
4-py-terpy – 4'-(4-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
4-quin-terpy – 4'-(4-chinolino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
4-tolyl-terpy – 4'-(4-metylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
6-(iPr<sub>2</sub>Ph)-NHCH-terpy – 6-(N-(2,6-diizopropylfenylo)imino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
6-(meani)<sub>2</sub>-terpy – 6,6'-bis(2,4,6-trimetyloanilido)-2,2':6',2''-terpirydyna  
anth-terpy – 4'-(9-antrylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
az-terpy – 4'-azydo-2,2':6',2''-terpirydyna  
bim-terpy – 4'-(2-benzimidazolo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
bimz-terpy – 4'-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-ylo)metoksy)-2,2':6',2''-terpirydyna  
biph-terpy – 4'-bifenylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
btf-terpy – 4'-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
btn-terpy – 4'-(2-benzylotiazolo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
btp-5-thio-terpy – 4'-(4'-dibenzotiofen-5-tiofen-2-ylo)-terpirydyna  
btp-terpy – 4'-(2-benzotiofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
bumorph-O-terpy – 4'-(4-(4-morfolino)butoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
C10-terpy – 4'-decyloksy-2,2':6',2''-terpirydyna  
C14-terpy – 4'-tetracyloksy-2,2':6',2''-terpirydyna  
C16-terpy – 4'-heksacyloksy-2,2':6',2''-terpirydyna  
carb-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(9*N*-karbazolo-4-fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
carb-terpy – 4'-(9*N*-karbazolo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
CH<sub>3</sub>S-terpy – 4'-metanotiolo-2,2':6',2''-terpirydyna  
Cl-terpy – 4'-chloro-2,2':6',2''-terpirydyna  
CN-terpy – 4'-cyjano-2,2':6',2''-terpirydyna  
COOH-terpy – 4'-karboksylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
edotp-terpy – 4'-(2-(3,4-etylenodioksy)tiofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
etcarb-terpy – 4'-(*N*-etylo-9*H*-karbazol-3-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
etmorph-O-terpy – 4'-(2-(4-morfolino)etoksy)-2,2':6',2''-terpirydyna  
Fc-terpy – 4'-ferroceno-2,2':4',2''-terpirydyna  
fur-terpy – 4'-(2-furanylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
im-terpy – 4'-(2-imidazolo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
mepyr-terpy – 4'-(2-*N*-metylopirolo)-2,2':6',2''-terpirydyna

morph-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4-(4-(*N*-morfolino)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-*N,N*-dietyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-*N,N*-dimetyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-terpy – 4'-(*N,N*-dimetyloamino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 N(*t*BuPh)<sub>2</sub>-terpy – 4'-(*N,N*-bis(4-*tert*-butylofenylo)amino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(1-naph)-terpy – 4'-(*N*-1-naftylo-*N*-fenyloamino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(2-naph)-terpy – 4'-(*N*-2-naftylo-*N*-fenyloamino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 NHCH<sub>3</sub>-terpy – 4'-(*N*-metyloamino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 nimp-terpy – 4'-(4-nikotynamido-*N*-metylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 NPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-*N,N*-difenyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 NPh<sub>2</sub>-terpy – 4'-(*N,N*-difenyloamino)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 O=terpy – 2,6-bis(2-pirydylo)-4(1*H*)-pirydon  
 OH-C12-terpy – 4'-hydroksydodecylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
 OH-C14-terpy – 4'-hydroksytetradecylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
 OH-terpy – 2,2':6',2''-terpirydyn-4'-ol  
 pep-terpy – 4'-(4-(2-(1-piperydno)etoksy)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 Ph-C≡C-terpy – 4'-fenyloetynylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
 phenanth-terpy – 4'-(9-fenantrylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 Ph-terpy – 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
 piper-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-(1-piperydno)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 py<sub>2</sub>-NCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy – 4'-(4-(di-(2-pirydno)aminometylo)fenylo)-2,2':6',2-terpirydyna  
 pyr-terpy – 4'-(1-pirolidyno)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 pyr-terpy – 4'-(1-pirenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna  
 SO<sub>2</sub>Me-terpy – 4'-metylosulfonylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
*t*Bu-C≡C-terpy – 4'-*tert*-butyloetynylo-2,2':6',2''-terpirydyna  
 thio-terpy – 4'-(2-tiofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna

#### **Ligandy pochodne 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny:** **dtpy – 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna**

4-R-dtpy – 4-R-podstawiona 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 2-py-dtpy – 4-(2-pirydylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 3-py-dtpy – 4-(3-pirydylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 4-py-dtpy – 4-(4-pirydylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 anth-dtpy – 4-(9-antrylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 bfu-dtpy – 4-(2-benzofuranylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 btf-dtpy – 4-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 etcarb-dtpy – 4'-(*N*-etylo-9*H*-karbazol-3-ylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 fur-CH=CH-dtpy – 4-(2-(2-furanylo)etynylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 morph-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dtpy – 4-(4-(*N*-morfolino)fenylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dtpy – 4'-(4-*N,N*-dimetyloaminofenylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 NPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dtpy – 4'-(4-*N,N*-difenyloaminofenylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 Ph-dtpy – 4-fenylo-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 phenanth-dtpy – 4-(9-fenantrylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 piper-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dtpy – 4-(4-(1-piperydno)fenylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 pyr-dtpy – 4-(1-pirenylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna  
 pyr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dtpy – 4-(4-(1-pirolidyno)fenylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna

#### **Ligandy pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny:** **dppy – 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna**

4-R-dppy – 4-R-podstawiona 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna  
 4-py-dppy – 4-(4-pirydylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna  
 morph-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dppy – 4-(4-(*N*-morfolino)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna  
 N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dppy – 4'-(4-*N,N*-dimetyloaminofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna  
 NPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dppy – 4'-(4-*N,N*-difenyloaminofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna  
 Ph-dppy – 4-fenylo-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna  
 piper-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dppy – 4-(4-(1-piperydno)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna

pyr-dppy – 4-(1-pirenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna  
pyrr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-dppy – 4-(4-(1-pirolidyno)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna

### Inne ligandy i grupy organiczne:

(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N) – ogólne oznaczenie iminowych ligandów trójkleszczowych  
(N<sup>^</sup>N) – ogólne oznaczenie iminowych ligandów dwukleszczowych  
2-BzOH – grupa 2-hydroksybenzoesowa  
2-CH<sub>3</sub>-py – 2-metylopirydyna  
3-BzOH – grupa 3-hydroksybenzoesowa  
4,4-Hopybz – kwas 4-(4-*N*-oksypirydylo)-benzoesowy  
4-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-py – 4-etylopirydyna  
4-CH<sub>3</sub>O-py – 4-metoksypirydyna  
4-CH<sub>3</sub>-py – 4-metylopirydyna  
4-dmap – 4-dimetyloaminopirydyna  
6'-(4-tolyl)-4-tpy – 6'-(4-metylofenylo)-2,2':4',2''-terpirydyna  
A – adenina  
AcO<sup>-</sup> – octan, grupa octanowa  
Ar – ogólne oznaczenie wielopierścieniowych podstawników arylowych  
bcpp – bis(1-chloroimidazol[1,5-a]pirydyn-3-ylo)pirydyna  
bipphepy – 2,6-bis(1-(2,6-diizopropylfenyloimino)etylo)pirydyna  
bisimpy – 2,6-bis((4',4',5',5'-tetrametylo-4',5'-dihydro)-1'*H*-imidazol-1'-oksyl-2'-ylo)pirydyna  
bpcam – bis(2-pirymidynokarbonylo)amid  
bpimipy – 2,6-bis((4*R*,5*R*)-1,3-dimetylo-4,5-difenyloimidazolidyn-2-ylo)pirydyna  
bpnn – 2-(4-butoksyfenylo)-4,4,5,5-tetrametylo-1-oksyl-3-oksy-1*H*-imidazolina  
bpy – 2,2'-bipirydyna  
bt – 2,2'-bi-1,3-tiazol  
btazpy – 2,6-bis(1',2',4'-benzotiadiazynylo)pirydyna  
bzimpy – 2,6-bis(2'-benzimidazolo)pirydyna  
C≡C-(4-tolyl) – grupa 4-metylofenyloetynylowa  
C≡C-Bu-naph<sup>tim</sup> – grupa *N*-butylo-4-etynylo-1,8-naftalenoimidowa  
C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-carb – grupa 9-(4-etynylo-fenylo)-9*H*-karbazolowa  
C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*t*Bu<sub>2</sub>-carb – grupa (3,6-di-*tert*-butylo)-9-(4-etynylofenylo)-9*H*-karbazolowa  
C10-C≡C-pyrpy – 4-(1-dodecylo)-2,6-di(pirazol-1-ylo)pirydyna  
C12-C≡C-pyrpy – 4-(1-tetradecylo)-2,6-di(pirazol-1-ylo)pirydyna  
C5-C≡C-pyrpy – 4-(1-heptylo)-2,6-di(pirazol-1-ylo)pirydyna  
C8-C≡C-pyrpy – 4-(1-decynylo)-2,6-di(pirazol-1-ylo)pirydyna  
CI-quin – 5-chloro-7-jodo-8-hydroksychinolina  
ct-DNA – kwas deoksyrybonukleinowy pozyskiwany z grasicy cielęcej  
cyclam – 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan  
cys – cysteina  
dien – dietylenotriamina  
DMEM – modyfikowane medium hodowlane Eagle'a  
DMF – *N,N*-dimetyloformamid  
dmp – 2,9-dimetylofenantrolina  
DMSO – dimetylosulfotlenek  
dpas<sup>-</sup> – 4-(fenyloamino)benzenosulfonian; kwas difenyloamino-4-sulfonowy  
dppz – dipirydylo[3,2-a:2',3'-c]fenazyna  
dtap – 2,6-di(1,2,4-triazyn-3-ylo)pirydyna  
dtripy – 2,6-di(1,2,4-triazyn-3-ylo)pirydyna  
EB – bromek etydyny  
en – etylenodiamina  
Fc – ferrocen  
G – guanina  
H<sub>2</sub>DCF-DA – dioctan 2',7'-dichlorodihydrofluoresceina  
H<sub>2</sub>dhq – 2,3-dihydroksy-1,4-benzodiazyna

Hcampyb – kwas 4-(4-(*N*-karboksymetylo)pirydylo)benzoesowy  
 hfac – heksafluoroacetyloaceton  
 hnn – 4,4,5,5-tetrametylo-1-oksyl-3-oksyl-1*H*-imidazolina  
*i*Pr – grupa izopropylowa  
 I-pyrpy – 4-jodo-2,6-di(pirazol-1-ylo)pirydyna  
 ITO – tlenek cyny indu  
 micq – N-((1-metylimidazolidyn-2-ylo)metylo)chinolin-8-amina  
 MTS – (3-(4,5-dimetylotiazol-2-ylo)-5-(3-karbometoksyfenylo)-2-(4-sulfofenylo)-2*H*-tetrazol  
 nap – naproksen, kwas (2*S*)-2-(6-metoksynaftalen-2-ylo)propanowy  
 NH<sub>2</sub>pyCl – 2-amino-5-chloropirydyna  
 NH<sub>2</sub>pym – 2-aminopirymidyna  
 NH<sub>2</sub>pymCl – 2-amino-4-chloropirymidyna  
 N-quin – 5-nitro-8-hydroksychinolina  
 oda<sup>2-</sup> – 2,2'-oksydioctan  
 paphy – pirydyno-2-karbaldehydo(2-pirydylo)hydrazon  
 PBD – 2-(4-*tert*-butylofenylo)-5-(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazol  
 PBS – buforowana fosforanem sól fizjologiczna  
 Pc – ftalocyjanina  
 PEDOT:PSS – poli-3,4-etylenodioksytiofen:polistyren sulfonowany  
 Ph – fenyl, grupa fenylowa  
 phen – 1,10-fenantrolina  
 PMS – metylosulfonian fenazyny  
 pni – 4-piperydyno-1,8-naftalimid  
 PPh<sub>3</sub> – trifenylfosfina  
 PVK – poli(*N*-winylokarbazol)  
 py – pirydyna  
 PydcPh<sup>iPr<sub>2</sub></sup> – N,N'-bis(2,6-diizopropyl)pirydyn-2,6-dikarbonochloroimidoil  
 PydcPh<sup>Me<sub>2</sub></sup> – N,N'-bis(2,6-dimetylofenylo)pirydyn-2,6-dikarbonochloroimidoil  
 PydcPh<sup>Me<sub>2</sub>Cl</sup> – N,N'-bis(4-chloro-2,6-dimetylofenylo)pirydyn-2,6-dikarbonochloroimidoil  
 PydcPh<sup>Me<sub>3</sub></sup> – N,N'-bis(2,4,6-trimetylofenylo)pirydyn-2,6-dikarbonochloroimidoil  
 pyphen – pirazyno[2,3-*f*][1,10]fenantrolina  
 quin – 8-hydroksychinolina  
 tba<sup>+</sup> – jon tetrabutylamoniowy  
 TBHP – wodoronadtlenek *tert*-butylu  
*t*Bu – grupa *tert*-butylowa  
*t*Bz-bzimpy – 2,6-bis(1-(3,5-di-*tert*-butylobenzylo)-1*H*-benzimidazol-2-ylo)pirydyna  
 TEMPO – 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl  
 tet-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-tpy – 4'-(4-(1*H*-tetrazol-5-ylo)fenylo)-4,2':6',4''-terpyrydyna  
 TFPB – tetrakis(3,5-bis(trifluorometylo)fenylo)boran  
 tpa<sup>Mes</sup> – tris((5-metyleno-1*H*-pirol-2-ylo)metylo)amina  
 tppz – 2,3,5,6-tetrakis-(2-pirydylo)pirazyna  
 Tp<sup>R,R'</sup> – hydrotris(3-*R*-5-*R'*-pirazol-1-ylo)boran  
 (R = grupa *tert*-butylowa (*t*Bu), R' = H, CH<sub>3</sub>, 2-tiofenyl (thio))  
*trans*-1,2-chdcH<sub>2</sub> – kwas *trans*-1,2-cykloheksanodikarboksylowy  
 trimeniph – 2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-ylo)iminometylo-4-nitrofenol  
 TsO<sup>-</sup> – tosyłan, grupa 4-metylofenylosulfonowa  
 ttget = 1,1,1-tris-(2*N*-(1,1,3,3-tetrametyloguanidyno)metylo)etan

### Nazwy linii komórkowych:

A2780 – linia komórkowa ludzkiego raka jajnika  
 A2780cisR – linia komórkowa ludzkiego raka jajnika opornego na cisplatynę  
 A375 – linia komórkowa ludzkiego czerniaka skóry  
 A549 – linia komórkowa niedrobnokomórkowego raka płuc  
 BCG823 – linia komórkowa ludzkiego raka żółądka  
 BEL7402 – linia komórkowa ludzkiego rak awątroby  
 BEAS-2B – zdrowe komórki ludzkiego nabłonka oskrzeli



CAL51 – linia komórkowa ludzkiego raka piersi  
 CH1 – linia komórkowa ludzkiego raka jajnika  
 CH1cisR – linia komórkowa ludzkiego raka jajnika opornej na cisplatynę  
 CH1doxR – linia komórkowa ludzkiego raka jajnika opornej na doksorubicynę  
 HCT116 – linia komórkowa ludzkiego gruczolaka okrężnicy  
 HCT116p53-/- – linia komórkowa ludzkiego gruczolaka okrężnicy z wyciszonym genem p53  
 HeLa – linia komórkowa ludzkiego raka szyjki macicy  
 Hep2 – linia komórkowa nowotworu nabłonkowego krtani  
 HepG2 – linia komórkowa ludzkiego nowotworu wątroby  
 HL60 – linia komórkowa ludzkiej ostrej białaczki promielocytowej  
 K562 – linia komórkowa ludzkiej przewlekłej białaczki szpikowej  
 KB – linia ludzkiego raka nabłonkowego szyjki macicy  
 MCF10A – linia prawidłowych komórek gruczołu piersiowego  
 MCF7 – linia komórkowa ludzkiego raka piersi  
 MDAMB231 – linia komórkowa ludzkiego raka piersi  
 Me45 – komórki czerniaka złośliwego  
 MG63 – komórki nowotworowe ludzkich kości (kostniakomięsak)  
 PC3 – linia komórkowa ludzkiego nowotworu prostaty  
 SKOV3 – linia komórkowa ludzkiego raka jajnika  
 SW620 – linia komórkowa ludzkiego raka jelita grubego  
 NHDF – zdrowe fibroblasty nabłonka ludzkiego  
 GM-07492 – zdrowe fibroblasty

#### Pozostałe skróty i definicje:

$\kappa^2$  – koordynacja dwukleszczowa

$\kappa^3$  – koordynacja trójkleszczowa

$\tau_4$  – parametr Okuniewskiego, określa geometrię wokół centrum metalicznego w przypadku związków czterokoordynacyjnych wg wzoru:  $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta}$ , gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  to dwa najwyższe kąty walencyjne ( $\alpha < \beta$ ), a  $\theta = \cos^{-1}\left(-\frac{1}{3}\right)$  to kąt tetraedryczny. Parametr ten przyjmuje wartość 0 w przypadku geometrii płaskiego kwadratu, natomiast 1 w przypadku tetraedru.

$\tau'_4$  – parametr określający geometrię wokół centrum metalicznego w przypadku związków czterokoordynacyjnych wg wzoru:  $\tau'_4 = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta}$ , gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  to dwa najwyższe kąty walencyjne ( $\alpha < \beta$ ), a  $\theta = \cos^{-1}\left(-\frac{1}{3}\right)$  to kąt tetraedryczny. Parametr ten przyjmuje wartość 0 w przypadku geometrii płaskiego kwadratu, natomiast 1 w przypadku tetraedru.

$\tau_5$  – parametr Addisona, określa geometrię wokół centrum metalicznego w przypadku związków pięciokoordynacyjnych wg wzoru:  $\tau = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ}$ , gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  to dwa najwyższe kąty walencyjne ( $\alpha < \beta$ ). Parametr ten przyjmuje wartość 0 w przypadku geometrii piramidy kwadratowej, natomiast 1 w przypadku bipiramidy trygonalnej.

AC – zmienne pole magnetyczne

CSD – baza struktur krystalograficznych Cambridge

CShM – ang. *Continuous Shape Measurements*; analiza geometrii sfery koordynacji z użyciem programu SHAPE

DAS – ang. *Decay-Associated Spectra*; widma związane z zanikiem

DC – stałe pole magnetyczne

DFT – teoria funkcjonałów gęstości

EA – powinowactwo elektronowe

ESA – pasma absorpcji stanów wzbudzonych

FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

GFL – model Griffith-Figgis-Lines

GSB – wybielanie stanu podstawowego

HOMO – najwyższy zajęty orbital molekularny

HRMS – wysokorozdzielcza spektroskopia mas

IC<sub>50</sub> – stężenie inhibitora hamujące w 50% wzrost lub rozwój komórek lub organizmów poddanych inhibicji, stężenie substancji zatrzymujące w 50% badane procesy biologiczne (*in vitro*)

IL – przejścia elektronowe wewnątrz liganda

ILCT – przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku wewnątrz liganda  
 IP – potencjał jonizacji  
 IRF – funkcja odpowiedzi aparatury pomiarowej  
 ISC – przejście międzysystemowe  
 $K_{app}$  – stała interkalacji cząsteczki do DNA  
 $K_{SV}$  – stała Sterna–Volmera  
 L.K. – liczba koordynacji  
 LLCT – przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku pomiędzy ligandami  
 LMCT – przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku od liganda do metalu  
 LUMO – najniższy niezapełniony orbital molekularny  
 MC – stan energetyczny zlokalizowany na jonie metalu  
 MLCT – przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku od metalu do liganda  
 MLLCT – przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku z ugrupowania metalu i skoordynowanego do niego liganda/ligandów na inny ligand organiczny  
 MMCT – przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku pomiędzy jonami metali  
 NIR – zakres promieniowania bliskiej podczerwieni  
 NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego  
 OC-6 – oktaedryczna geometria centrum koordynacji  
 OLED – organiczne diody elektroluminescencyjne  
 PCM – model spolaryzowanego kontinuum  
 PXRD – widma dyfrakcji rentgenowskiej materiałów proszkowych  
 RFT, ROS – reaktywne formy tlenu  
 SCM – nanomagnesy pojedynczego łańcucha  
 SCO – przejście spinowe  
 SIM – magnesy pojedynczego jonu  
 SMM – magnesy molekularne pojedynczej cząsteczki  
 SP-4 – geometria centrum koordynacji kwadratu  
 SPY-5 – geometria centrum koordynacji piramidy tetragonalnej  
 T-4 – tetraedryczna geometria centrum koordynacji  
 TBPY-5 – geometria centrum koordynacji bipiramidy trygonalnej  
 TCSPC – metoda czasowo skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu  
 TD-DFT – czasowo-zależna teorii funkcjonałów gęstości  
 TIP – paramagnetyzm niezależny od temperatury  
 TPR-6 – geometria centrum koordynacji pryzmatu trygonalnego  
 TRES – czasowo-rozdzielcza spektroskopia emisyjna  
 TRIR – czasowo-rozdzielcza spektroskopia w podczerwieni  
 UV – zakres promieniowania nadfioletu  
 Vis – zakres promieniowania światła widzialnego  
 ZFS – rozszczepienie poziomów w zerowym polu magnetycznym

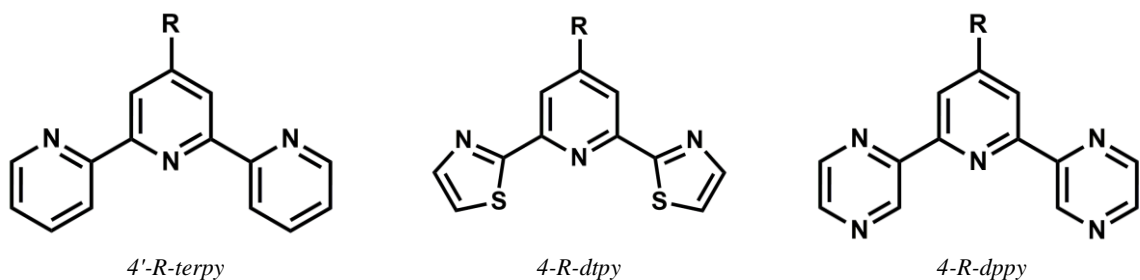


## 1. Wstęp

Historia 2,2':6',2"-terpirydyny rozpoczęła się w 1932 roku, kiedy to Gilbert T. Morgan i Francis H. Burstall po raz pierwszy wyizolowali ją w czystej postaci jako produkt reakcji odwodornienia pirydyny z udziałem chlorku żelaza(III)<sup>1,2</sup>. Niedługo potem, w reakcji 2,2':6',2"-terpirydyny z jonami żelaza(II) został otrzymany pierwszy związek koordynacyjny terpirydyny<sup>3,4</sup>.

Wyraźny wzrost zainteresowania związkami na bazie 2,2':6',2"-terpirydyny nastąpił jednak dopiero w latach 90. XX wieku. Zbiegło się to w czasie z rozkwitem chemii supramolekularnej oraz chemii koordynacyjnej, a w szczególności chemii polimerów koordynacyjnych. Płaska geometria 2,2':6',2"-terpirydyny sprzyja tworzeniu oddziaływań  $\pi$ -stackingowych ułatwiających powstawanie struktur supramolekularnych, z kolei trzy donorowe atomy azotu mogą brać udział w tworzeniu wiązań wodorowych, a w przypadku koordynacji do jonów metali – zapewniają dużą trwałość związków koordynacyjnych dzięki trójk- lub dwukleszczowej koordynacji 2,2':6',2"-terpirydyny do centrum metalicznego. 2,2':6',2"-terpirydyna pozwala na otrzymanie związków koordynacyjnych, które w porównaniu z 2,2'-bipirydyną wykazują niższą przerwę energetyczną HOMO–LUMO<sup>5</sup>, co wykorzystywane jest w projektowaniu związków dla organicznej elektroniki, materiałów luminescencyjnych i sensorów elektrochemicznych. W przypadku chemii biomolekularnej pochodne 2,2':6',2"-terpirydyny znajdują zastosowanie jako znaczniki kolorymetryczne, związki wiążące DNA, a także poszukuje się wśród nich potencjalnych leków ze względu na ich cytotoksyczność względem komórek rakowych. Szerokie zastosowanie związków koordynacyjnych 2,2':6',2"-terpirydyny obejmuje również katalizę<sup>6</sup> oraz magnetyzm molekularny, gdzie terpirydyny wykorzystuje się do otrzymywania związków koordynacyjnych typu *Single Ion Magnet (SIM)* lub wykazujących przejścia spinowe (*Spin-CrossOver, SCO*).

W części literaturowej niniejszej pracy przedstawiłam wybrane zagadnienia z zakresu fizykochemii związków koordynacyjnych 2,2':6',2"-terpirydyny oraz jej 4'-podstawionych pochodnych, jak również związków kompleksowych opartych na ligandach będących analogami 2,2':6',2"-terpirydyny, a mianowicie 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (Rysunek 1). Wyszczególniłam związki o interesującej strukturze lub właściwościach, w tym te, które zainspirowały mnie do wyboru przedstawianego tematu badań.



**Rysunek 1.** 4(′)-podstawione pochodne 2,2′:6′,2″-terpirydyny (*terpy*), 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny (*dtpy*) oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (*dppy*).

W części eksperymentalnej omówiłam rezultaty badań dla otrzymanych przeze mnie związków koordynacyjnych z pochodnymi 2,2′:6′,2″-terpirydyny (*terpy*), 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny (*dtpy*) i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (*dppy*).

Nadrzędnym celem moich badań było otrzymanie nowych związków koordynacyjnych wykazujących atrakcyjne właściwości (luminescencyjne, biologiczne, katalityczne bądź też interesujące z punktu widzenia magnetyzmu molekularnego) oraz określenie, w jaki sposób struktura związku warunkuje te właściwości. Szereg zależności pomiędzy strukturą otrzymanych związków koordynacyjnych a ich właściwościami emisyjnymi, katalitycznymi i aktywnością cytotoksyczną przedstawiłam w Rozdziałach 8–11. Korelacja struktura-właściwości jest istotna z punktu widzenia racjonalnego projektowania nowych układów i otrzymywania związków o właściwościach pożądanых dla konkretnych typów zastosowań. Porównywałam właściwości fizykochemiczne związków koordynacyjnych:

- a. zawierających różny rdzeń liganda (*terpy*, *dtpy* lub *dppy*), ale jednakowe jony metalu oraz podstawniki R w pozycji 4 (4′) szkieletu triiminowego;
- b. zawierających ten sam rdzeń liganda oraz jon metalu, ale różniące się podstawnikiem R;
- c. składających się z tego samego liganda (ten sam rdzeń oraz podstawnik R), lecz różnych centrów metalicznych;

Pozwoliło mi to na zbadanie możliwości kształtowania właściwości fizykochemicznych, a więc i potencjalnych zastosowań tych układów, poprzez właściwy dobór liganda i jonu metalu.

***CZĘŚĆ***  
***TEORETYCZNA***

## 2. 2,2':6',2''-terpirydyna – synteza, struktura, właściwości optyczne, aktywność biologiczna

2,2':6',2''-terpirydyna po raz pierwszy została otrzymana z niską wydajnością w 1932 roku jako jeden z ponad dwudziestu produktów reakcji ogrzewania pirydyny z chlorkiem żelaza(III). Od tamtego czasu metody syntezy 2,2':6',2''-terpirydyny i jej pochodnych znacząco się rozwinęły, pozwalając otrzymywać różnorodne analogi 2,2':6',2''-terpirydyny z dużo wyższą wydajnością i czystością<sup>7</sup>. Generalnie, techniki syntezy 2,2':6',2''-terpirydyn podzielić można na dwie podstawowe grupy: sprzęgania bądź też kondensacji (Rysunek 2).

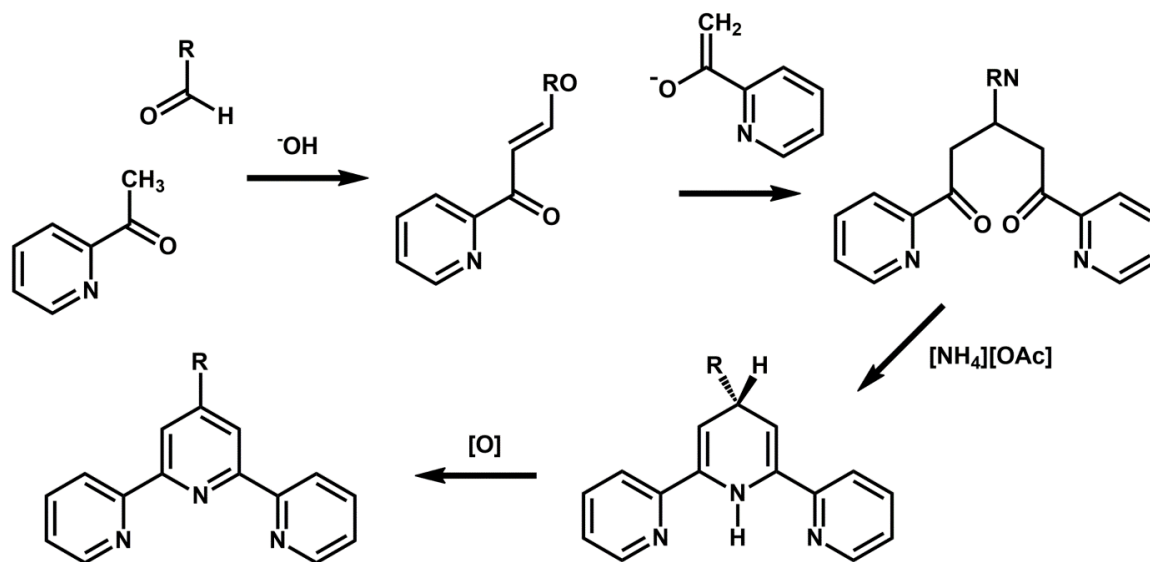


**Rysunek 2.** Strategie syntezy 2,2':6',2''-terpirydyn: poprzez kondensację środkowego pierścienia (a); poprzez sprzęganie pierścieni (b).

Reakcje sprzęgania trzech pierścieni pirydynowych wymagają trudniejszych do osiągnięcia warunków reakcji i droższych substratów, a wydajność reakcji jest rzędu 10%. Opierają się one najczęściej na odwodornieniu pirydyny lub na reakcji halogenopirydyny w obecności metalu na niskim stopniu utlenienia<sup>8</sup>. Duże nadzieje wiąże się z rezultatami otrzymanymi przez Richarda F. Hecka, Eiichi Negishi i Akirę Suzuki, którzy do reakcji sprzęgania użyli katalizatora Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>II</sup>, uzyskując zdecydowanie większą wydajność reakcji. Wyniki te uznano za przełomowe w dziedzinie syntezy organicznej (nie tylko terpirydyn), a twórcy tej metody zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w 2010 roku<sup>9</sup>. Obecnie najbardziej rozpowszechnione metody syntezy tych układów oparte są na reakcji Kröhnke'go, która polega na kondensacji 2-acetylopirydyny z aromatycznym R-podstawionym aldehydem w zasadowym pH oraz w obecności donora azotu: amoniaku lub octanu amonu<sup>10,11</sup> (Schemat 1). Największymi wadami tej metody jest możliwość otrzymywania tylko 2,2':6',2''-terpirydyn zawierających aromatyczny (lub heteroaromatyczny) podstawnik R oraz trudność oczyszczenia produktu końcowego. W literaturze znaleźć można różnorodne modyfikacje reakcji Kröhnke'go, m.in. z wydzieleniem produktu pośredniego w postaci enonu bądź diketonu, ze zmianą używanych rozpuszczalników na mniej toksyczne bądź przeprowadzaniem syntezy bez udziału rozpuszczalnika<sup>12,13</sup>, czy syntezy z udziałem mikrofal<sup>14</sup>. Często poprawę wydajności reakcji powodowało wprowadzenie silnej zasady *t*BuOK w miejsce z reguły używanych KOH lub NaOH<sup>15,16</sup>. Wprowadzone modyfikacje

pozwalają na uzyskiwanie analogów 2,2':6',2''-terpirydyny podstawionych różnymi grupami R, jednocześnie obniżając stopień skomplikowania syntezy, jak i zużycie odczynników oraz szkodliwych rozpuszczalników<sup>4,17–22</sup>.

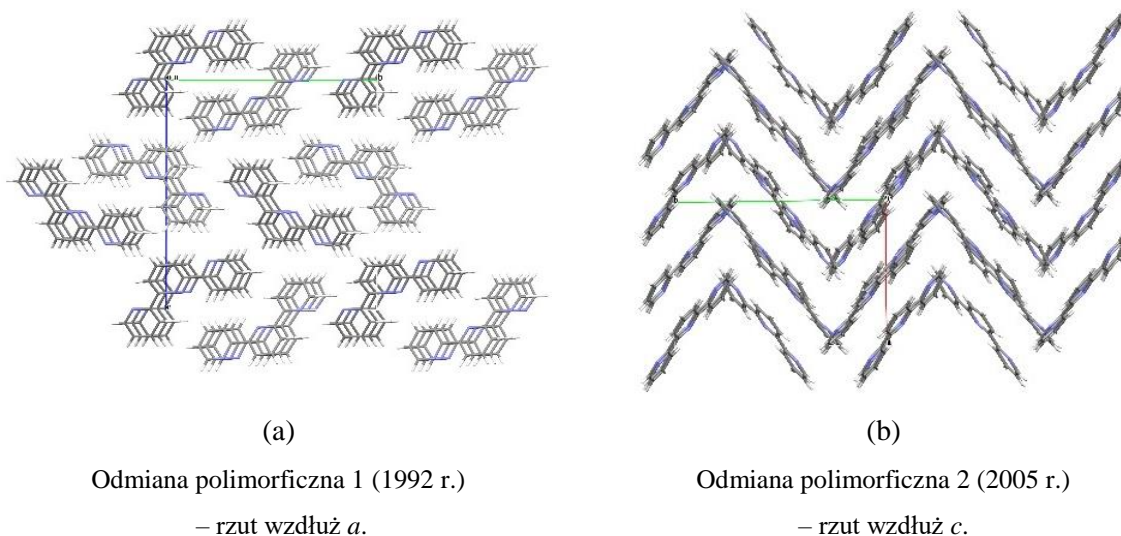
Strukturę krystaliczną 2,2':6',2''-terpirydyny wyznaczono po raz pierwszy w 1992 roku, a w 2005 określono strukturę drugiej odmiany polimorficznej<sup>23,24</sup>. Odmiana polimorficzna otrzymana w 1992 roku krystalizuje z toluenu w postaci żółtych igieł w grupie przestrzennej  $P2_12_12_1$  układu rombowego, podczas gdy odmiana uzyskana w 2005 roku krystalizuje z mieszaniny heksan–toluen w postaci bezbarwnych bloków i występuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ . W obydwu przypadkach cząsteczka 2,2':6',2''-terpirydyny jest niemal idealnie płaska, kąty pomiędzy płaszczyznami wewnętrznego pierścienia pirydynowego a zewnętrznymi pierścieniami wynoszą 5,5°–8,3° dla pierwszej odmiany polimorficznej oraz 4,0°–7,6° dla drugiej. W obydwu odmianach cząsteczki 2,2':6',2''-terpirydyny wykazują konfigurację *trans*, *trans* atomów azotu zewnętrznych pierścieni pirydynowych, co potwierdzają nie tylko pomiary rentgenowskie, ale też badania  $^1\text{H}$  NMR oraz widma UV<sup>25–27</sup>. Jest to konformacja stabilniejsza i korzystniejsza energetycznie, minimalizuje ona oddziaływania pomiędzy wodorem a wolną parą elektronową azotu w sąsiadujących ze sobą pierścieniach.



**Schemat 1.** Synteza 4'-R-podstawionych 2,2':6',2''-terpirydyn w reakcji Kröhnke'go.

Upakowanie cząsteczek 2,2':6',2''-terpirydyny w sieci krystalicznej obydwu odmian polimorficznych związane jest głównie z występowaniem oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  stackingowych. Rombowa odmiana polimorficzna wykazuje „upakowanie kolumnowe” wzdłuż osi *a*, natomiast w przypadku odmiany jednoskośnej - cząsteczki 2,2':6',2''-terpirydyny tworzy łańcuchy 1D typu „jodełki” (Rysunek 3). Nietypową cechą, wyróżniającą pierwszą

z opisywanych odmian polimorficznych, jest wyjątkowo mały parametr  $a$  komórki sieci krystalicznej, wynoszący 3,947 Å, podczas gdy parametry  $b$  i  $c$  wynoszą odpowiednio 16,577 Å oraz 17,840 Å.



**Rysunek 3.** Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej obu odmian polimorficznych 2,2':6',2''-terpirydyny.

W temperaturze pokojowej 2,2':6',2''-terpirydyna wykazuje fluorescencję (maksimum pasma 335 nm w acetonitrylu<sup>28</sup>, 424 nm w DMSO<sup>29</sup>), natomiast w niskich temperaturach (77K) wykazuje zarówno fluorescencję jak i fosforescencję (maksima pasm: 318 nm dla fluorescencji i 435 nm dla fosforescencji w etanolu)<sup>30</sup>. Za wygaszanie fosforescencji w temperaturze pokojowej odpowiada bezpromienne przejście międzysystemowe z udziałem cząsteczek rozpuszczalnika. Badania wskazują, że 2,2':6',2''-terpirydyna pozostaje płaska zarówno we wzbudzonym stanie singletowym, jak i w stanach trypletowych<sup>30</sup>.

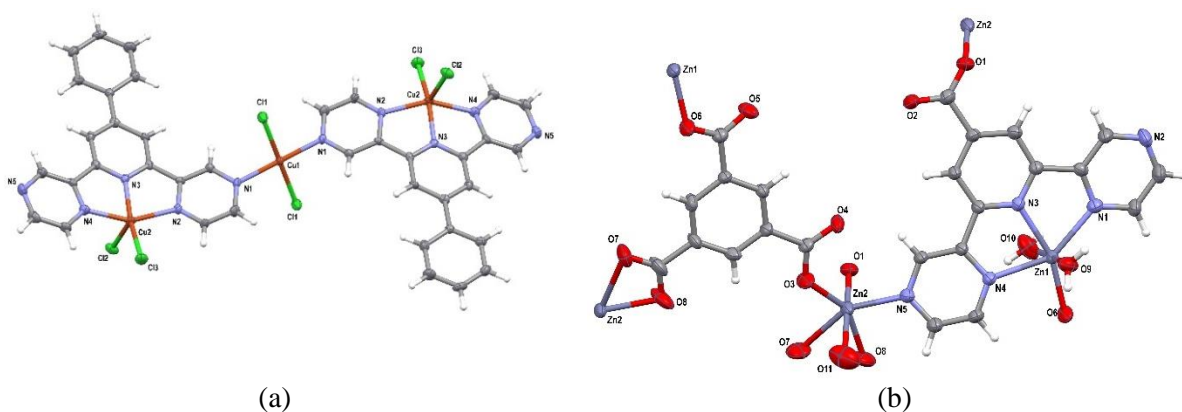
2,2':6',2''-terpirydyna charakteryzuje się dużą cytotoksycznością względem komórek nowotworowych, podczas gdy aktywność biologiczna izomerów terpirydyny (2,2':6',3''-terpirydyny, 2,2':6',4''-terpirydyny, 3,2':6',3''-terpirydyny, 3,2':6',4''-terpirydyny i 4,2':6',4''-terpirydyny) jest wyraźnie niższa. Sugeruje to, że położenie azotów w zewnętrznych pierścieniach pirydynowych ma znaczący wpływ na aktywność przeciwnowotworową terpirydyn<sup>31</sup>. Prawdopodobnie aktywność ta wynika z możliwości koordynacji 2,2':6',2''-terpirydyny do jonów metali przejściowych naturalnie występujących w komórkach organizmu. Może to wytworzyć deficyt jonów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania komórki, lub też powstające kompleksy metali są dla komórki toksyczne, w wyniku czego następuje śmierć komórki<sup>31</sup>.

### 3. 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna jako analogi 2,2':6',2''-terpirydyny.

2,6-Di(tiazol-2-ylo)pirydyna oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna mogą być traktowane jako analogi 2,2':6',2''-terpirydyny. Różnią się od niej zewnętrznymi pierścieniami aromatycznymi – w miejsce pirydyn zostały wprowadzone odpowiednio pierścienie tiazolowe lub pirazynowe. Synteza tych układów, podobnie jak pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny, opiera się najczęściej na reakcji kondensacji Kröhnke'go, jednak zamiast 2-acetylopirydyny używane są odpowiednio 2-acetylotiazol lub 2-acetylopirazyna.

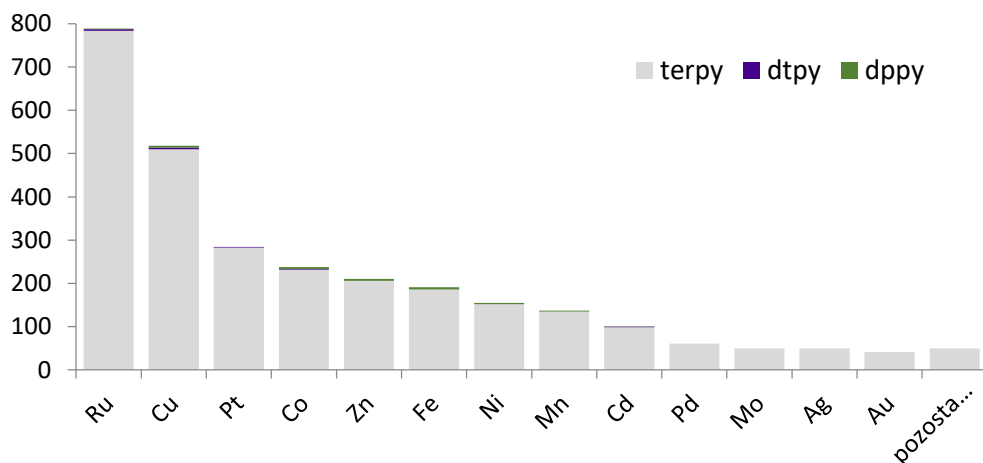
Pod względem aromatyczności i ogólnej reaktywności, pierścienie tiazolowe i pirazynowe wykazują podobieństwo do pirydyny, różnią się jednak od niej właściwościami  $\sigma$ -donorowymi i  $\pi$ -akceptorowymi, co stwarza możliwości modyfikacji właściwości fizykochemicznych związków koordynacyjnych metali *d*-elektronowych. Obydwa typy ligandów, podobnie jak 2,2':6',2''-terpirydyna, są potencjalnie trójkleszczowe, a rdzeń złożony z centralnej pirydyny i dwóch pierścieni bocznych jest na ogół płaski, co sugeruje duże sprzężenie elektronowe w obrębie tych pierścieni. Ligandy tego typu, tak samo jak 2,2':6',2''-terpirydyna, wykazują deficyt elektronowy, jednakże w porównaniu do niej są one słabszymi  $\sigma$ -donorami, ale silniejszymi  $\pi$ -akceptorami<sup>32</sup>. 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna zawiera dodatkowe atomy azotu w pierścieniach pirazynowych, co może prowadzić do tworzenia się związków dwu- lub wielordzeniowych oraz struktur supramolekularnych np. poprzez tworzenie się oddziaływań  $N\cdots\pi$  i wiązań wodorowych typu  $D-H\cdots N$ <sup>33–36</sup>, jak również wielowymiarowych polimerów koordynacyjnych. Jednakże, dotychczas przeprowadzone badania wykazują, że 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna najczęściej przyjmuje w związkach koordynację analogiczną do 2,2':6',2''-terpirydyny i tylko sporadycznie tworzy wiązania koordynacyjne przy użyciu zewnętrznych azotów w pierścieniach pirazynowych. Baza CSD (*Cambridge Structural Database*, wersja 5.40) podaje wyłącznie dwa przykłady związków, w których pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny koordynowały oprócz wewnętrznych azotów pierścieni dodatkowo jednym z azotów zewnętrznych (Rysunek 4)<sup>37,38</sup>.





**Rysunek 4.** Struktury związków koordynacyjnych zawierających ligand 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynowy, koordynujący z metalem poprzez zewnętrzny atom azotu pirazyny.

Podczas jednak gdy pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny były przedmiotem licznych prac badawczych, to jej analogi konstruowane w oparciu o rdzenie 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny są stosunkowo słabo opisane w literaturze. Do momentu rozpoczęcia moich badań, w bazie CSD (wersja 5.40) zdeponowanych było 26 struktur związków metali przejściowych z podstawioną 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyną oraz zaledwie 10 kompleksów z podstawioną 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyną, co stanowi niezmiernie mały ułamek w porównaniu z 2840 strukturami kompleksów na bazie 2,2':6',2''-terpirydyny (Rysunek 5).



**Rysunek 5.** Ilość struktur związków koordynacyjnych metali bloku *d* opartych na 2,2':6',2''-terpirydynie, 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynie i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynie, zdeponowanych w bazie CSD.



## 4. Związki koordynacyjne metali przejściowych z ligandami terpirydynowymi i jej analogami

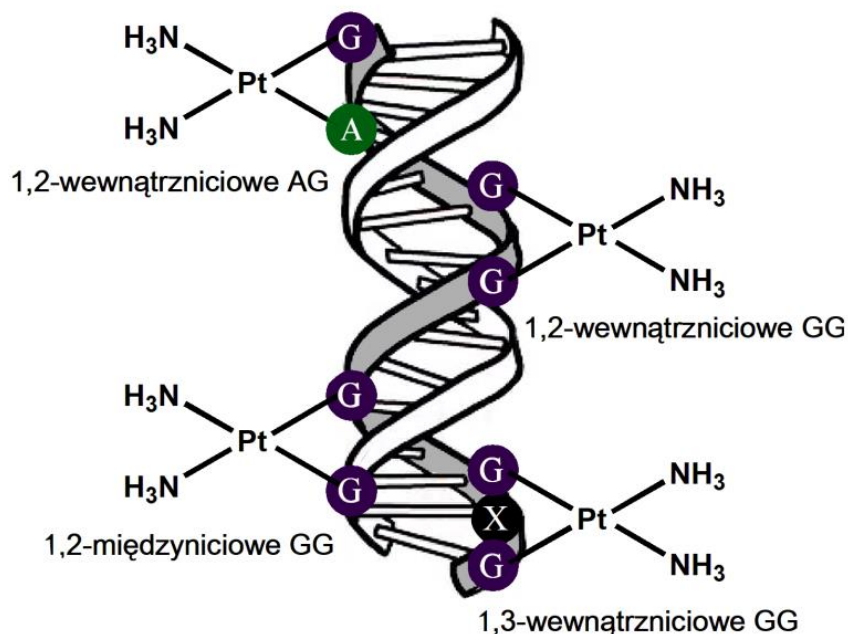
Ze względu na obecność trzech atomów azotu i możliwość utworzenia w wyniku koordynacji pięciocząłowych pierścieni chelatowych, 2,2':6',2''-terpirydyna, 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyna i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna pozwalają na otrzymywanie związków koordynacyjnych o potencjalnie dużej trwałości termodynamicznej. Z reguły bowiem koordynują do centrum metalicznego trójkleszczowo, rzadziej dwukleszczowo, chociaż nieliczne przykłady koordynacji 2,2':6',2''-terpirydyny za pomocą tylko jednego atomu azotu można również znaleźć w literaturze<sup>39,40</sup>. Dwukleszczowy sposób koordynacji wydaje się dominować w przypadku związków Pt(IV), Re(I) i W(0), a koordynację za pomocą jednego atomu azotu potwierdzono dla Ir(III) i Rh(II)<sup>41-43</sup>. Zaletą układów z ligandami triiminowanymi jest również możliwość kształtowania ich właściwości fizykochemicznych, a więc i potencjalnych zastosowań, poprzez modyfikacje strukturalne liganda i dobór jonu metalu. Związki te projektuje się pod kątem ich właściwości biologicznych, katalitycznych, luminescencyjnych, magnetycznych, czy też tworzenia układów supramolekularnych<sup>3-5,44-50</sup>, co bardziej szczegółowo zostało omówione w kolejnych podrozdziałach. Szczególny nacisk został położony na zagadnienia związane z tematem badań własnych.

### 4.1 Aktywność cytotoksyczna

Jednym z najważniejszych nurtów współczesnej medycyny jest walka z nowotworami. Liczba przypadków nowotworów na świecie wciąż rośnie i są one jedną z głównych przyczyn zgonów, zaraz po chorobach układu sercowo-naczyniowego<sup>51</sup>. Od momentu odkrycia przeciwrakowych właściwości cisplatyny chemioterapia stanowi skuteczną formę walki z nowotworami. Cisplatyna, *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], jest obecnie jednym z najszerzej używanych chemioterapeutyków na świecie, a związki platyny(II) są dotychczas jedynymi związkami nieorganicznymi wprowadzonymi do użytku jako leki przeciwnowotworowe<sup>52-54</sup>.

Po wprowadzeniu cisplatyny do organizmu następuje transport do komórek, gdzie następnie ulega ona hydrolizie, w której labilne ligandy chlorkowe zostają wymienione na cząsteczki wody. Dalszy mechanizm działania polega na tworzeniu kowalencyjnego wiązania jonu platyny(II) z atomami azotu N-7 guaniny (G) lub adeniny (A) występującymi w helisie DNA. Powstają zarówno wiązania wewnątrz- jak i międzyniciowe typu 1,2- oraz 1,3-, powodujące odkształcenie się nici DNA (Rysunek 6) i w efekcie zatrzymanie procesów

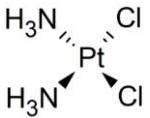
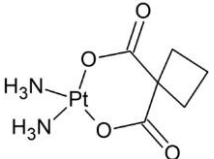
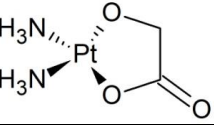
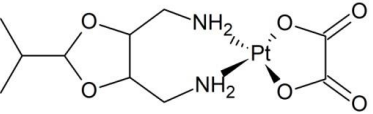
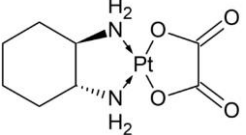
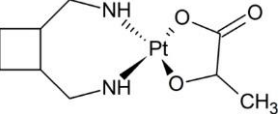
transkrypcji i replikacji. Organizm może wykryć odkształcenie DNA, co spowoduje uruchomienie procesów naprawczych. Częściej jednak prowadzi to do uruchomienia procesów kontrolowanej śmierci komórki (tzw. apoptozy)<sup>52,55–57</sup>.



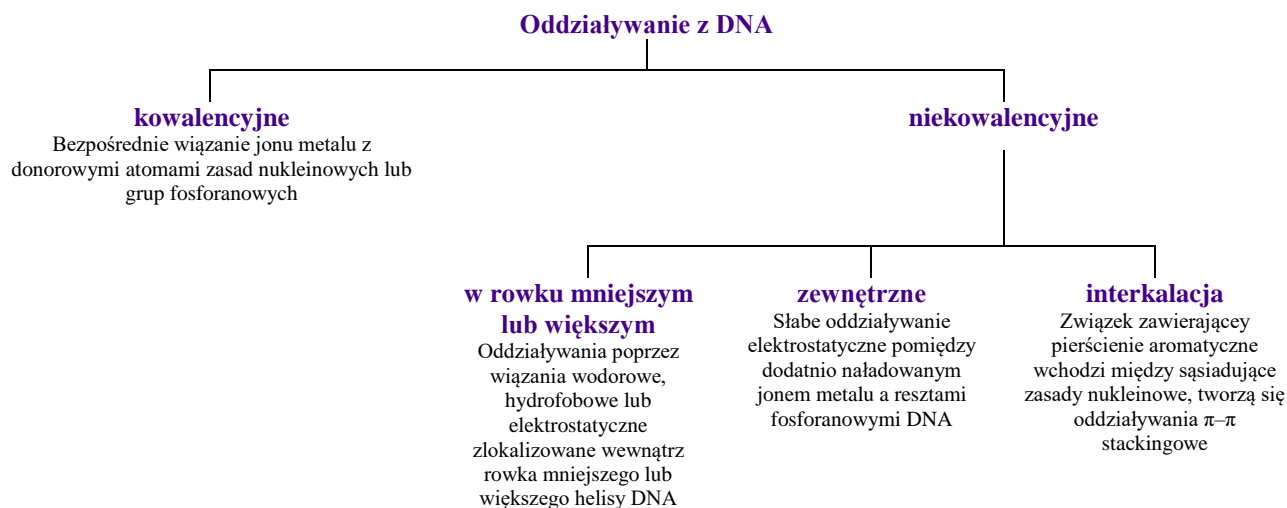
**Rysunek 6.** Możliwe typy wiązania kowalencyjnego cisplatyny z DNA.<sup>58</sup>

Pomimo stosowania cisplatyny w leczeniu wielu typów raka, nie jest to chemioterapeutyk idealny. Charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz dużą ilością skutków ubocznych, do których zaliczają się uszkodzenia nerek oraz układu nerwowego, nudności i wymioty, biegunka, anemia i zmęczenie. Cisplatyna nie działa też na wszystkie typy nowotworów, a często występuje również nabyta w trakcie terapii oporność, czyli utracenie przez nowotwór wrażliwości na działanie leku. W celu redukcji tych ograniczeń i poprawy właściwości terapeutycznych otrzymano i przebadano wiele analogów cisplatyny. Dotychczas pozytywne wyniki badań klinicznych przeszło pięć nowych związków zaliczanych do tzw. leków platynowych. Są to karboplatyna, oksaliplatyna, nedaplatyna, lobaplatyna i heptaplatyna (Tabela 1). Wykazują one zmniejszoną toksyczność i mogą być używane w leczeniu tych nowotworów, które nie reagują na cisplatynę. Wszystkie są kompleksami obojętnymi platyny(II), a w ich sferze koordynacji znajdują się jeden dwukleszczowy bądź dwa jednofunkcyjne anionowe ligandy labilne oraz jeden bądź dwa inertne ligandy neutralne leżące w konfiguracji *cis*<sup>59,60</sup>. W fazie testów klinicznych znajdują się natomiast lipoplatyna, satraplatyna, picoplatyna oraz proLindac.

**Tabela 1.** Związki kompleksowe platyny(II) stosowane w leczeniu nowotworów.

Nazwa	Wzór strukturalny	Leczone nowotwory	Zatwierdzono do użytku	Kraj
Cisplatyna		głowy, szyi, jąder, płuc, jajników, szyjki macicy, niedrobnokomórkowy rak płuc	1978	Globalnie
Karboplatyna		głowy, szyi, jąder, płuc, jajników, szyjki macicy, niedrobnokomórkowy rak płuc	1989	Globalnie
Nedaplatyna		głowy, szyi, jąder, płuc, jajników, szyjki macicy, niedrobnokomórkowy rak płuc	1995	Japonia
Heptaplatyna		żołądka, głowy, szyi, drobnokomórkowy rak płuc	1999	Korea Południowa
Oksaliplatyna (Eloxatin)		jelita grubego	2003	Globalnie
Lobaplatyna		białaczka, rak piersi, niedrobnokomórkowy rak płuc	2010	Chiny

Nie ustają badania nad nowymi związkami nieorganicznymi wykazującymi cytotoksyczność. Między innymi poszukuje się związków, których struktura molekularna byłaby na tyle różna od cisplatyny, że gwarantowałyby odmienny od cisplatyny mechanizm działania, a tym samym powodowałyby działanie cytotoksyczne na te linie komórek nowotworowych, które są odporne na cisplatynę. Oprócz kowalencyjnych oddziaływań kompleksu z cząsteczką DNA (takich jak w cisplatynie) występować mogą również oddziaływania niekowalencyjne. Mogą to być słabe oddziaływania na drodze sił elektrostatycznych bądź hydrofobowych, wiązań wodorowych lub oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  stackingowych. Dzieli się je na oddziaływania w rowku mniejszym bądź większym DNA, oddziaływania zewnętrzne lub interkalację (Rysunek 7)<sup>61,62</sup>.



**Rysunek 7.** Typy oddziaływań małych cząsteczek z DNA.

Związki platyny(II) z 2,2':6',2''-terpirydyną o ogólnym wzorze  $[\text{PtX}(4'\text{-R-terpy})]^n$  (gdzie  $n$  wynosi 0, 1+ lub 2+, zależnie od ładunku liganda  $X$ ) należą z reguły do klasy kompleksów charakteryzujących się interkalacyjnym oddziaływaniem z DNA. Znane są również w tej grupie połączenia o mieszanym, kowalencyjno-niekowalencyjnym sposobie oddziaływania z DNA. Labilny ligand  $X$  (gdzie  $X$  to na ogół  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  lub pirydyna) ma możliwość dysocjacji i w jego miejsce tworzy się wiązanie kowalencyjne platyny(II) z cząsteczką DNA, natomiast niekowalencyjna interkalacja zachodzi ze względu na rozległą płaską strukturę aromatyczną 2,2':6',2''-terpirydyny. Siła interkalacji wzrasta szczególnie w przypadku związków wykazujących:

- duży dodatni ładunek kationu kompleksowego,
- dużą ilość aromatycznych pierścieni tworzących strukturę płaską,
- obecność liganda  $X$  będącego w stanie utworzyć wiązanie wodorowe „dokujące” cząsteczkę w odpowiednim miejscu helisy DNA.

Jednym z pierwszych badanych związków był  $[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{terpy})]\text{NO}_3$  (1974 r.). W połączeniu z DNA z grasicy cielęcej (ct-DNA) powodował on zanik fluorescencji bromku etydy, pojawienie się pasm w widmach dichroizmu kołowego, podwyższenie temperatury topnienia oraz zwiększenie się lepkości ct-DNA, co potwierdzało interkalacyjny sposób oddziaływania z DNA<sup>63</sup>. Późniejsze badania Gabbay'a (1979 r) wykazały dodatkowo, że przy wyższym stosunku molowym  $[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{terpy})]\text{NO}_3$  : DNA ( $r_f < 2$ ) pojawia się drugi typ oddziaływań o nieokreślonym umiejscowieniu, jednak nadal należący do grupy niekowalencyjnych oddziaływań elektrostatycznych<sup>64</sup>. Podobne zachowanie stwierdzono w przypadku  $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{terpy})]\text{Cl}^{65}$  i  $[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_9)(\text{terpy})]\text{NO}_3^{66}$ .

Niektóre kationy koordynacyjne, w tym  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{terpy})]^+$  tworzą dimery i agregaty, które wiążą się z zewnętrzną powierzchnią DNA poprzez oddziaływania elektrostatyczne<sup>67</sup>.

W przypadku pokrewnych związków  $[\text{Pt}(4\text{-CH}_3\text{-py})(\text{terpy})]\text{BF}_4$ ,  $[\text{PtCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$  czy  $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{terpy})]\text{BF}_4$  wykazano mieszany kowalencyjno-niekowalencyjny sposób wiązania się z DNA, ze względu na obecność w sferze koordynacji bardziej labilnych ligandów takich jak chlorkowy, hydroksylowy czy 4-pikolinowy<sup>68-71</sup>. Dla związku  $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{terpy})]\text{BF}_4$  stwierdzono, że tuż po zmieszaniu z DNA wiąże się on poprzez interkalację, jednak po pewnym czasie zachodzi zmiana sposobu oddziaływania, grupa  $\text{OH}^-$  zostaje oderwana i powstaje wiązanie kowalencyjne z DNA, zjawisko to zachodzi również dla niskich wartości  $r_f$ <sup>71</sup>.

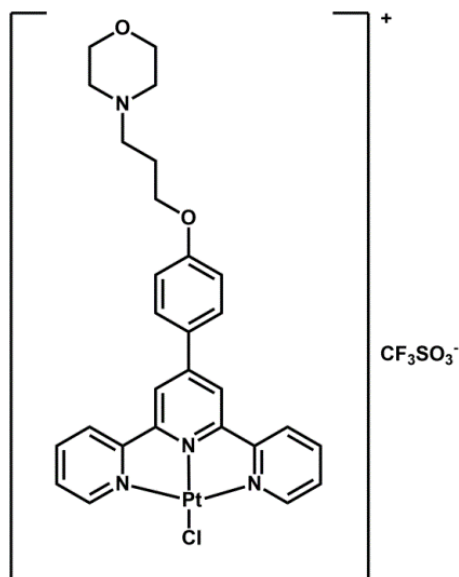
**Tabela 2.** Stałe  $K_b$  wiązania z DNA wybranych związków typu  $[\text{Pt}(4'\text{-R-terpy})\text{X}]\text{Y}$ .

Związek	Typ wiązania z DNA	Stała wiązania <sup>a</sup> ( $\text{M}^{-1}$ )	lit.
$[\text{PtCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$	interkalacja	$K_b = 3,9 \times 10^5$	72
$[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{terpy})]\text{NO}_3$	interkalacja	$K_b = 1,2 \times 10^5$	73
$[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)(\text{terpy})]\text{PF}_6$	interkalacja	$K_b = 4,3 \times 10^5$	
$[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{terpy})]\text{PF}_6$	interkalacja	$K_b = 5 \times 10^4$	
$[\text{Pt}(\text{cys})(\text{terpy})]\text{PF}_6$	interkalacja	$K_b = 1,0 \times 10^5$	
$[\text{Pt}(\text{SC}_4\text{H}_9)(\text{terpy})]\text{NO}_3$	interkalacja + w. kowalencyjne	$K_b = 4,5 \times 10^5$	74
$[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{terpy})]\text{Cl}$	interkalacja	$K_b = 3,5 \times 10^5$	65
$[\text{Pt}(\text{OH})(\text{terpy})]\text{BF}_4$	interkalacja + w. kowalencyjne	$K_b = 7 \times 10^4$	71
$[\text{Pt}(2\text{-CH}_3\text{-py})(\text{terpy})](\text{BF}_4)_2$	interkalacja	$K_b = 3,0 \times 10^3$	75
$[\text{Pt}(4\text{-CH}_3\text{-py})(\text{terpy})](\text{BF}_4)_2$	interkalacja + w. kowalencyjne	$K_b = 5,3 \times 10^4$	
$[\text{Pt}(\text{py})(\text{terpy})](\text{BF}_4)_2$	interkalacja	$K_b = 3,5 \times 10^4$	
$[\text{Pt}(2\text{-CH}_3\text{-py})(4\text{-tolyl-terpy})](\text{BF}_4)_2$	interkalacja	$K_b = 3,3 \times 10^3$	76
$[\text{PtCl}(\text{bumorph-O-terpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$	interkalacja	$K_b = 5,23 \times 10^6$	77
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{bumorph-O-terpy})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	interkalacja	$K_b = 9,57 \times 10^6$	
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{bumorph-O-terpy})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	interkalacja	$K_b = 5,27 \times 10^6$	

<sup>a</sup> Stała wiązania  $K_b$ , określa siłę oddziaływania związku z helisą DNA. Oblicza się ją stosując metodę spektrofotometryczną rejestracji zmian widma związku w zależności od stężenia DNA, a następnie obliczając stałą na podstawie równań McGhee-von Hippela<sup>78</sup> bądź równania Scatcharda<sup>79</sup>.

Przedstawione w Tabeli 2 wartości stałej wiązania  $K_b$  dla wybranych związków platyny(II) dobrze obrazują możliwość modyfikowania siły oddziaływania z DNA poprzez wprowadzenie podstawnika do szkieletu 2,2':6',2"-terpirydyny lub stosowanie różnych ligandów odchodzących X. Przykładowo, zastąpienie 2,2':6',2"-terpirydyny przez ligand *bumorph-O-terpy* (Rysunek 8) powoduje około dziesięciokrotny wzrost siły oddziaływania z DNA, a podstawienie jonu chlorkowego w  $[\text{PtCl}(\text{bumorph-O-terpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  cząsteczką amoniaku prowadzi do dalszego, prawie dwukrotnego wzrostu wartości stałej  $K_b$ . Z kolei, wprowadzenie podstawnika 4-metylofenyloвого do szkieletu terpirydynowego nie powodowało znaczących zmian w wartościach,  $3,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  dla  $[\text{Pt}(2\text{-CH}_3\text{-py})(\text{terpy})](\text{BF}_4)_2$

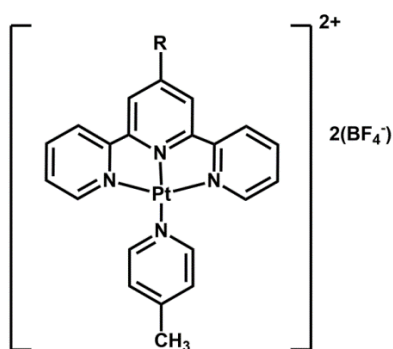
oraz  $3,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  dla  $[\text{Pt}(2\text{-CH}_3\text{-py})(4\text{-tolyl-terpy})](\text{BF}_4)_2$ . Interesującym natomiast było, że położenie grupy metylowej w labilnym ligandzie odchodzącym w  $[\text{Pt}(n\text{-CH}_3\text{-py})(\text{terpy})](\text{BF}_4)_2$  w sposób istotny wpływało na siłę oddziaływania. 2-Metylopirydyna powodowała ponad dziesięciokrotny spadek siły oddziaływania z DNA w porównaniu do 4-metylopirydyny (Tabela 2).



**Rysunek 8.** Związek  $[\text{PtCl}(\text{bumorph-O-terpy})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ .

Uogólniając, stwierdzić można, że ligand elektronodonorowy z reguły powoduje silniejsze oddziaływanie z DNA, natomiast efekty zawady sterycznej powodują osłabienie oddziaływania<sup>75</sup>. Siła interkalacji na ogół wzrasta także ze wzrostem liczby płaskich pierścieni aromatycznych, co w pewnym stopniu wiąże się również ze zwiększeniem gęstości elektronowej podstawnika.

Możliwość kształtowania cytotoksyczności kompleksów Pt(II) poprzez dobór odpowiednio zaprojektowanego podstawnika R w pozycji 4' cząsteczki 2,2':6',2''-terpirydyny potwierdziły natomiast między innymi badania G. Lowe'a (1999) przeprowadzone dla grupy związków  $[\text{Pt}(4\text{-CH}_3\text{-py})(4'\text{-R-terpy})](\text{BF}_4)_2$ <sup>80</sup>. Układy te zostały przebadane na sześciu liniach komórkowych ludzkiego raka jajnika, w tym dwóch liniach opornych na cisplatynę oraz jednej linii opornej na doksorubicynę (Rysunek 9).



Podstawnik R	IC <sub>50</sub> (μM)/linia komórkowa					
	CH1	CH1cisR	CH1doxR	A2780	A2780cisR	SKOV3
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	19,5	22	–	31,5	56	1,8
NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	>100	>100	17,5	40	>100	>100
Cl	6,35	6,4	0,425	14,5	14,5	5,6
Br	5,4	5,5	1,5	44	50	50
OCH <sub>3</sub>	15,5	16	5,1	25,5	94	45
4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7,2	8,9	1,5	27	25	13,5
4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5,0	5,8	1,05	39	29,5	>100
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	16	13,5	5,3	39	89	80
NHNH <sub>2</sub>	65	>100	14,5	18	62	>100
NCH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4,6	3,7	4,2	7,7	20	19
NH <sub>2</sub>	15,1	16,5	17	25	21	25

**Rysunek 9.** Związki typu [Pt(4-CH<sub>3</sub>-py)(4'-R-terpy)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>80</sup>.

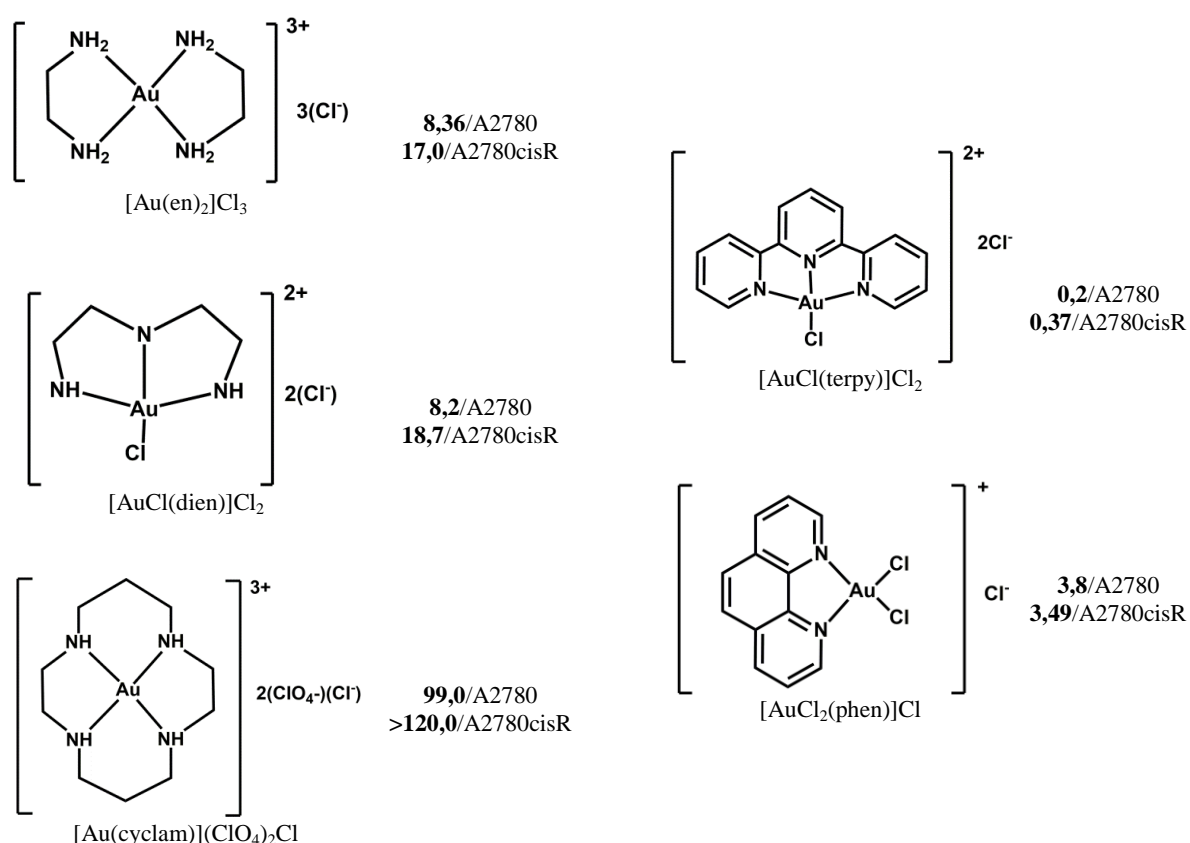
Stwierdzono, że rozbudowane elektronodonorowe podstawniki (taki jak np. N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> czy NHNH<sub>2</sub>) powodowały spadek cytotoxycznosci dla większości linii komórkowych (CH1, CH1cisR, A2780cisR i SKOV3), podczas gdy niewielkie podstawniki, takie jak np. chlor, zwiększały cytotoxycznosc. Spadek cytotoxycznosci dla tych pierwszych przypisano dużej zawadzie sterycznej utrudniającej interkalację związku do DNA oraz słabszemu oddziaływaniu z helisą DNA w rezultacie „rozmycia” dodatniego ładunku cząsteczki na większą powierzchnię.

Porównanie natomiast cytotoxycznosci [PtCl(terpy)]Cl i [PtCl(4-tolyl-terpy)]Cl dla kilku wybranych linii komórkowych wykazało, że związek zawierający podstawnik 4-metylofenylowy jest silniej cytotoxyczny niż [PtCl(terpy)]Cl. Co istotne, związek [PtCl(4-tolyl-terpy)]Cl działał identycznie na liniach komórkowych podatnych na cisplatynę jak i na nią opornych, co sugeruje że jego sposób działania jest inny niż w przypadku cisplatyny, a to jest szczególnie istotne przy walce z nowotworami opornymi na powszechnie stosowane chemioterapeutyki.

Pod względem strukturalnym duże podobieństwo do kompleksów platyny(II) wykazują związki złota(III). Są czterokoordynacyjne, tworzą struktury płaskokwadratowe, a jon centralny Au(III) ma konfigurację elektronów walencyjnych d<sup>8</sup>. Na tej podstawie zakłada się, że powinny wykazywać aktywnosc przeciwnowotworową. Oddziaływanie kompleksów złota(III) z DNA nie jest jednak tak silne jak w przypadku związków platyny(II). Ponadto mechanizm tych oddziaływań nie jest dokładnie zbadany, i jak dotychczas nie zaobserwowano bezpośredniego kowalencyjnego wiązania pomiędzy jodem złota(III) a DNA. Prawdopodobnym jest również, że cząsteczki DNA nie są jedynymi, z którymi oddziałują jony złota(III). Duży wpływ na śmierć komórkową może mieć również zahamowanie funkcjonowania mitochondriów przez przyłączanie się do białek i enzymów<sup>81,82</sup>. Dużym



ograniczeniem związków koordynacyjnych złota(III) jest jednak ich niestabilność w roztworach wodnych, będąca konsekwencją wysokiego potencjału redukcyjnego złota(III) oraz stosunkowo łatwej hydrolizy tych układów. Co ważne, w przypadku związków złota(III) aktywnych biologicznie trwałość musi być wyjątkowo duża, gdyż cytoplazma komórkowa zawiera duże stężenia związków będących przeciwutleniaczami jak np. glutation czy kwas askorbinowy, które łatwo mogą redukować jony złota(III) do złota(I) lub nawet złota(0). Z tego powodu ligandy wielokleszczowe, w tym terpirydynowe wydają się być dobrym wyborem. Potwierdzają to badania stabilności oraz aktywności biologicznej dla serii związków złota(III) z N-donorowymi ligandami aminowymi, di- i triiminowymi:  $[\text{AuCl}_2(\text{phen})]\text{Cl}$ ,  $[\text{AuCl}(\text{terpy})]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{AuCl}(\text{dien})]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Au}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2\text{Cl}$  i  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  (Rysunek 10).

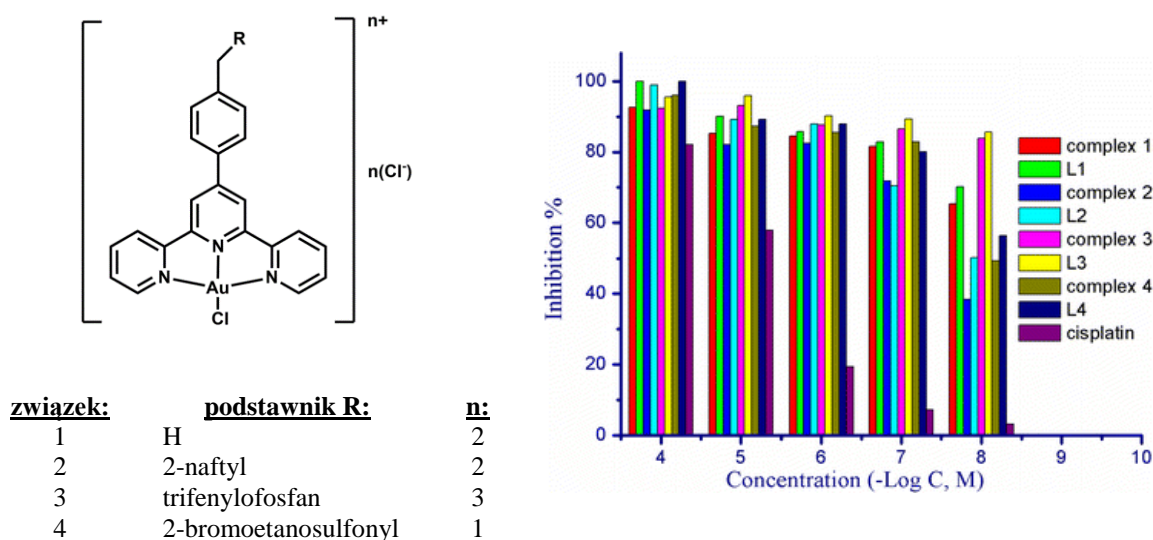


**Rysunek 10.** Przykłady biologicznie aktywnych związków złota(III) i ich wartości  $\text{IC}_{50}$  ( $\mu\text{M}$ /linia komórkowa)<sup>83</sup>

Wszystkie związki wykazywały odpowiednią stabilność w środowisku fizjologicznym, chociaż w przypadku kompleksów z ligandem fenantrolinowym (*phen*) i terpirydynowym stwierdzono tendencję do redukcji. Wartości  $\text{IC}_{50}$  tych układów były zbliżone do wartości  $\text{IC}_{50}$  wolnych ligandów, co sugerować może, że ich aktywność wynika z cytotoksyczności liganda, uwalnianego ze sfery koordynacyjnej kompleksów wewnątrz

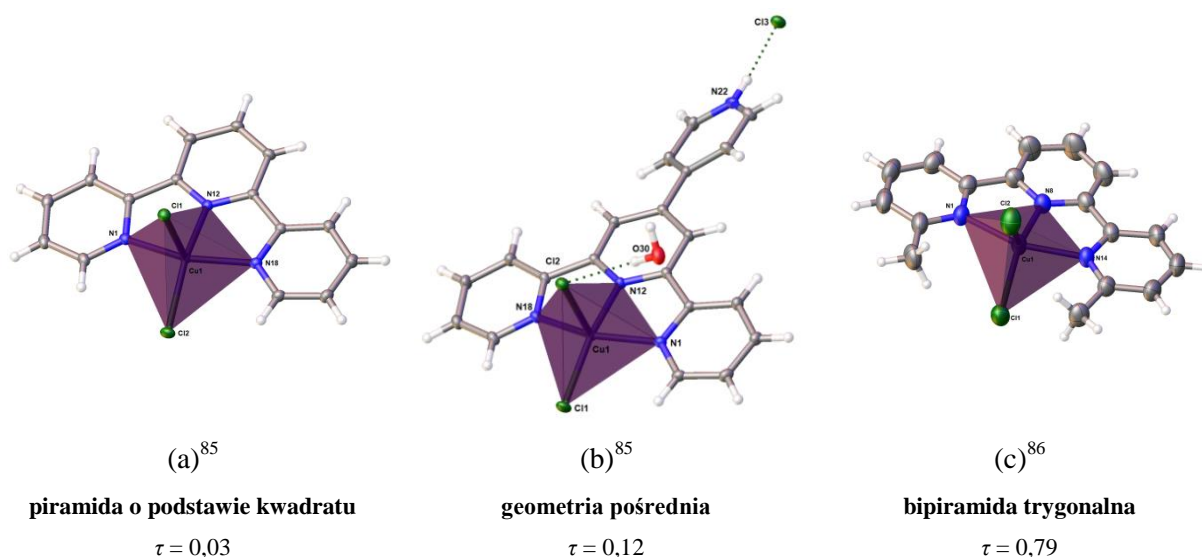


komórek<sup>83</sup>. Podobne relacje stwierdzono w przypadku kompleksów złota(III) z ligandami przedstawionymi na Rysunku 11.<sup>84</sup> Różnice dotyczyły jednak sposobu oddziaływania z DNA: ligandy skoordynowane do złota(III) wykazują w roztworze strukturę płaską, która pozwala na ich interkalację pomiędzy pary zasad nukleinowych, podczas gdy wolne ligandy w roztworze mają możliwość rotacji zewnętrznych pierścieni pirydynowych, co uniemożliwia ich silne oddziaływanie z DNA.



**Rysunek 11.** Związki typu  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})](\text{Cl})_n$  i wykres zależności procentowej zahamowania rozwoju komórek nowotworowych od stężenia związku. Rysunek zaadaptowano z lit.<sup>84</sup> za zgodą © Springer Nature 2006.

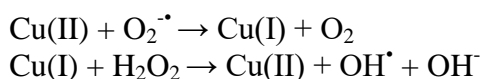
Nowych chemoterapeutyków poszukuje się także wśród związków koordynacyjnych miedzi(II), w tym z ligandami terpirydynowymi. W przeciwieństwie do płaskokwadratowych terpirydynowych związków Pt(II) i Au(III), związki Cu(II) z 2,2':6',2''-terpirydyną i jej 4'-podstawionymi pochodnymi są zwykle pięcio- lub sześćo-koordynacyjne, przyjmując geometrię bipiramidy trygonalnej, piramidy tetragonalnej lub oktaedryczną. Kompleksy typu  $[\text{CuCl}_2(\text{terpy})]$  oraz  $[\text{CuCl}_2(4'\text{-R-terpy})]$  w przeważającej mierze wykazują wielościan koordynacyjny o geometrii zaburzonej piramidy o podstawie kwadratu ( $\tau$  poniżej 0,10). Jedynie w przypadku kompleksów z rozbudowanymi ligandami terpirydynowymi, zawierającymi podstawniki w bocznych pierścieniach pirydynowych, obserwuje się zaburzenie geometrii w stronę bipiramidy trygonalnej ( $\tau$  wynosi 0,58–0,79) (Rysunek 12).



**Rysunek 12.** Przykładowe geometrie koordynacji w związkach miedzi(II) z ligandami terpirydynowymi.

W przeciwieństwie do złota i platyny, miedź zaliczana jest do mikroelementów. Pod względem zawartości w ciele człowieka jest trzecim metalem bloku *d*. Znajduje się w centrach katalitycznych enzymów biorących udział m.in. w reakcjach przenoszenia elektronów, oksydacji oraz transportu tlenu. Interesujący jest fakt, że stężenie miedzi w tkankach m.in. raka piersi, płuc, prostaty czy mózgu jest dużo większe niż w komórkach zdrowych. Jest to prawdopodobnie spowodowane udziałem jonów miedzi(I)/(II) w angiogenezie (powstawaniu nowych naczyń krwionośnych), który to proces jest znacząco zwiększony wokół tkanek nowotworowych. Ta cecha, pozwala odróżnić tkanki chore od zdrowych i może przyczynić się do sukcesu kompleksów miedzi(I)/(II) jako związków przeciwnowotworowych<sup>87</sup>.

Związki miedzi(II) mogą powodować także stres oksydacyjny w komórkach, a ten prowadzi do uszkodzeń DNA. Reaktywne formy tlenu (RFT, lub ROS, ang. *Reactive Oxygen Species*) powstają m.in. w reakcji Habera-Weissa, w której nadtlenek wodoru zostaje rozłożony z wydzielaniem rodnika hydroksylowego<sup>61,88</sup>:



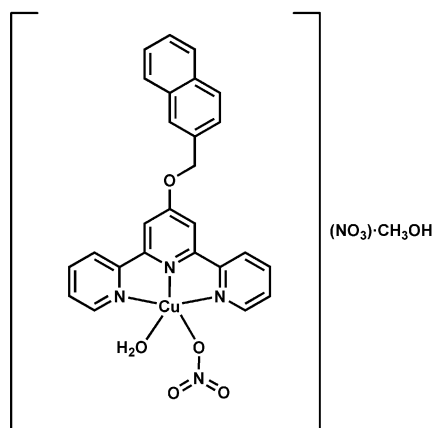
Indywidualnie te przyłączają się do różnych składników komórki (zarówno białek, enzymów, lipidów jak i DNA) i niszcząc ich strukturę, prowadzą do śmierci komórki na drodze apoptozy (czynna śmierć komórkowa zachodząca w sposób kontrolowany, naturalny, bez wytworzenia stanu zapalnego) lub nekrozy (nagła, pasywna śmierć komórkowa, wywołana najczęściej czynnikami fizycznymi; prowadzi ona do rozpadu komórek, w efekcie czego wytwarza się w organizmie stan zapalny). Uszkodzenie helisy DNA może nastąpić w wyniku utlenienia

zasad nukleinowych, utlenienia deoksyrybozy, bądź też poprzez hydrolizę wiązań fosfodiesterowych<sup>89,90</sup>.

Chociaż spodziewać by się było można, że tylko cząsteczki o płaskiej strukturze są zdolne do interkalacji, to badania dowiodły jednak, że wystarczy by tylko część cząsteczki była płaska. Interkalacyjny sposób wiązania do DNA wykazano również w przypadku pięciokoordynacyjnych kompleksów Cu(II) o geometrii piramidy tetragonalnej.

Podane w Tabeli 3 przykłady pozwalają zauważyć pewne zależności. W grupie związków  $[\text{CuCl}(\text{nap})(4\text{-tolyl-terpy})]$   $[\text{CuCl}(\text{nap})(3\text{-py-terpy})]$   $[\text{CuCl}(\text{nap})(\text{fur-terpy})]$ <sup>91</sup> istotny wpływ na sposób oddziaływania z DNA miał podstawnik w pozycji 4' cząsteczki 2,2':6',2''-terpirydyny. Kompleks z podstawnikiem 3-pirydynowym był zarówno najsilniej oddziałującym z DNA, jak i najbardziej cytotoksycznym w tej grupie. Podobnie w przypadku związków  $[\text{Cu}(\text{dmp})(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})](\text{NO}_3)_2$  i  $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{bim-terpy})](\text{NO}_3)_2$ <sup>92</sup>. Ten drugi, który wykazywał większą wartość stałej  $K_b$ , charakteryzował się wyższą cytotoksycznością. Również dla serii związków  $[\text{Cu}(\text{L})(2\text{-py-terpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gdzie  $\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}, \text{pyphen}$  lub  $\text{dppz}$ ), różniących się ligandem towarzyszącym, zależność jest podobna – najsilniej interkalujący  $[\text{Cu}(\text{dppz})(2\text{-py-terpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wykazuje największą cytotoksyczność.

Nie zawsze jednak zauważa się tak jednoznaczną zależność pomiędzy typem oddziaływania z DNA, stężeniem reaktywnych form tlenu a cytotoksycznością. Przykładowo, kompleks  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(2\text{-naph-O-terpy})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (Rysunek 13) wykazywał silną interkalację do DNA poprzez podstawnik naftyłowy, dużą cytotoksyczność dla linii komórkowych A549, A375, MCF7, PC3, SKOV3 i SW620, większą nawet niż dla cisplatyny<sup>93</sup>, ale nie wykazywał właściwości degradujących DNA i nie prowadził do zwiększonej produkcji RFT. Mała ilość generowanych RFT była prawdopodobnie związana z bardzo silnym oddziaływaniem z DNA, które niejako „blokuje” ruch cząsteczki kompleksu i uniemożliwia reakcję utleniania.



**Rysunek 13.** Związek  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(2\text{-naph-O-terpy})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

**Tabela 3.** IC<sub>50</sub> oraz oddziaływanie z DNA wybranych związków Cu(II) z ligandami typu 4'-R-terpy.

Związek	IC <sub>50</sub> (μM)/linia komórkowa	Typ wiązania z DNA	Stała wiązania (M <sup>-1</sup> )	lit.
[CuCl <sub>2</sub> (3-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	5,34/HeLa; 2,72/HepG2; 5,32/BEL7402	interkalacja	K <sub>b</sub> = 2,1×10 <sup>6</sup> K <sub>app</sub> = 4,5×10 <sup>6</sup>	94
[CuCl <sub>2</sub> (4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	8,98/HeLa; 4,13/HepG2; 8,35/BEL7402	interkalacja	K <sub>b</sub> = 5,8×10 <sup>6</sup> K <sub>app</sub> = 6,7×10 <sup>6</sup>	
[CuCl <sub>2</sub> (3,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -terpy)]	3,03/HeLa; 3,91/HepG2; 6,21/BEL7402	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,9×10 <sup>6</sup> K <sub>app</sub> = 4,7×10 <sup>6</sup>	
[CuCl(4-tolyl-terpy)(nap)]	11,51/MCF7	wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 2,38×10 <sup>5</sup>	91
[CuCl(3-py-terpy)(nap)]	10,40/MCF7	wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 4,27×10 <sup>5</sup>	
[CuCl(fur-terpy)(nap)]	31,03/MCF7	wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 2,24×10 <sup>5</sup>	
[Cu(AcO) <sub>2</sub> (pep-terpy)]	2,33/HL60; 3,57/BCG823; 1,89/KB; 1,00/BEL7402; 1,34/A549; 2,22/HeLa; 2,31/K562; 1,47/MCF7	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,24×10 <sup>4</sup>	95
[Cu(dmp)(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,25/MCF7	interkalacja	K <sub>b</sub> = 7,1×10 <sup>4</sup>	92
[Cu(dmp)(bim-terpy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,125/MCF7	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,8×10 <sup>5</sup>	
[Cu(bim-terpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,0/MG63	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,84×10 <sup>4</sup>	
[Cu(bim-terpy)(phen)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,2/MG63	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,83×10 <sup>4</sup>	96
[Cu(NO <sub>3</sub> )(bim-terpy)](NO <sub>3</sub> )	b/d	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,87×10 <sup>4</sup>	
[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl-terpy)(H <sub>2</sub> O)]	60/A549; 56/A375; 39/MCF7; 71/PC3; 51/SKOV3; 71/SW620;	b/d	K <sub>b</sub> = 1,90×10 <sup>5</sup>	93
[Cu(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(2-naph-O-terpy)](NO <sub>3</sub> )·CH <sub>3</sub> OH	23/A549; 9/A375; 5/MCF7; 29/PC3; 21/SKOV3; 12/SW620;	b/d	K <sub>b</sub> = 3,60×10 <sup>5</sup>	
[Cu(NO <sub>3</sub> )(bimz-terpy)(H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	67/A549; 56/A375; 39/MCF7; 63/PC3; 36/SKOV3; 70/SW620	b/d	K <sub>b</sub> = 2,08×10 <sup>5</sup>	
[Cu(TsO)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (Ph-terpy)](TsO)	0,066/HCT116; 0,241/HepG2	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,25×10 <sup>5</sup>	97
[Cu(OCOPh) <sub>2</sub> (Ph-terpy)]	0,312/HCT116; 14,04/HepG2	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,5×10 <sup>5</sup>	
[Cu(2-BzOH) <sub>2</sub> (Ph-terpy)]	0,468/HCT116; 13,61/HepG2	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,5×10 <sup>6</sup>	
[Cu(3-BzOH) <sub>2</sub> (Ph-terpy)]·CH <sub>3</sub> OH	0,437/HCT116; 0,535/HepG2	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,0×10 <sup>6</sup>	98
[Cu(3-BzOH) <sub>2</sub> (Ph-terpy)]·2H <sub>2</sub> O	1,490/HCT116; 0,735/HepG2	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,4×10 <sup>6</sup>	
[Cu(bpy)(im-terpy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O)	27,40/A549	interkalacja	K <sub>b</sub> = 4,12×10 <sup>4</sup>	
[Cu(ClO <sub>4</sub> )(im-terpy)(phen)](ClO <sub>4</sub> )·(H <sub>2</sub> O)	38,49/A549	interkalacja	K <sub>b</sub> = 6,04×10 <sup>4</sup>	99
[Cu(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(im-terpy)](NO <sub>3</sub> )	0,81/A549	interkalacja + oddziaływanie elektrostatyczne	K <sub>b1</sub> = 4,23×10 <sup>4</sup> K <sub>b2</sub> = 5,92×10 <sup>3</sup>	
[Cu(ClO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)(im-terpy)](ClO <sub>4</sub> )	0,64/A549	interkalacja + oddziaływanie elektrostatyczne	K <sub>b1</sub> = 2,01×10 <sup>4</sup> K <sub>b2</sub> = 3,21×10 <sup>4</sup>	
[Cu(phen)(Ph-terpy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	b/d	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,1×10 <sup>5</sup>	100
[Cu(pyphen)(Ph-terpy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	b/d	interkalacja	K <sub>b</sub> = 2,1×10 <sup>5</sup>	
[Cu(dppz)(Ph-terpy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,7/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 7,1×10 <sup>5</sup>	
[Cu(bpy)(2-py-terpy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	130,3/HepG2	interkalacja	K <sub>app</sub> = 5,11×10 <sup>6</sup>	101
[Cu(phen)(2-py-terpy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	85,6/HepG2	interkalacja	K <sub>app</sub> = 5,45×10 <sup>6</sup>	
[Cu(pyphen)(2-py-terpy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	60,1/HepG2	interkalacja	K <sub>app</sub> = 5,91×10 <sup>6</sup>	
[Cu(dppz)(2-py-terpy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	33,9/HepG2	interkalacja	K <sub>app</sub> = 6,37×10 <sup>6</sup>	102
[CuBr <sub>2</sub> (4-tolyl-terpy)]·CH <sub>3</sub> CN	1,9/MDAMB231; 2,1/A549; 2,0/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 6,36×10 <sup>5</sup> K <sub>app</sub> = 1,25×10 <sup>12</sup>	
[Cu(4-tolyl-terpy)(6'-(4-tolyl)-4-tpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1,7/MDAMB231; 1,9/A549; 1,9/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,26×10 <sup>4</sup> K <sub>app</sub> = 2,04×10 <sup>12</sup>	
[Cu(ClO <sub>4</sub> )(btp-terpy)](ClO <sub>4</sub> )	0,31/HepG2; 0,28/CAL51	interkalacja	K <sub>b</sub> = 5,69×10 <sup>4</sup>	103
[Cu(ClO <sub>4</sub> )(btn-terpy)](ClO <sub>4</sub> )	0,27/HepG2; 0,29/CAL51	interkalacja	K <sub>b</sub> = 5,53×10 <sup>4</sup>	
[Cu(Ph-terpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24,1/HeLa (w świetle); 24,4/HeLa (w ciemności)	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,1×10 <sup>6</sup>	104
[Cu(pyr-terpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11,9/HeLa (w świetle); 130,5/HeLa (w ciemności)	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,7×10 <sup>6</sup>	
[Cu(Fc-terpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,1/HeLa (w świetle); 6,7/HeLa (w ciemności)	oddziaływanie elektrostatyczne	K <sub>b</sub> = 6,8×10 <sup>4</sup>	105
[Cu(4-tolyl-terpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	22,3/MCF7; 29,6/Hep2; 27,2/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,53×10 <sup>5</sup>	106
[Cu(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	18,6/MCF7; 21,6/Hep2; 19,0/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,62×10 <sup>5</sup>	
[Cu(3,4-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -terpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	123,7/MCF7; 16,4/Hep2; 13,9/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 3,09×10 <sup>5</sup>	
[Cu(fur-terpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	b/d	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,09×10 <sup>5</sup>	107
[Cu(thio-terpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	b/d	interkalacja	K <sub>b</sub> = 1,01×10 <sup>5</sup>	
[Cu(quin)(Ph-terpy)]NO <sub>3</sub>	15,5/HeLa	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 6,7×10 <sup>4</sup>	
[Cu(Cl-quin)(Ph-terpy)]NO <sub>3</sub>	7,3/HeLa	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 6,4×10 <sup>4</sup>	108
[Cu(N-quin)(Ph-terpy)]NO <sub>3</sub>	7,9/HeLa	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 6,6×10 <sup>4</sup>	
[Cu(quin)(Fc-terpy)]NO <sub>3</sub>	2,4/HeLa; 4,0/MCF7; 8,9/MCF10A	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 6,3×10 <sup>4</sup>	
[Cu(Cl-quin)(Fc-terpy)]NO <sub>3</sub>	0,75/HeLa; 0,52/MCF7; 21,1/MCF10A	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 7,0×10 <sup>4</sup>	109
[Cu(N-quin)(Fc-terpy)]NO <sub>3</sub>	1,3/HeLa; 2,6/MCF7; 15,2/MCF10A	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 7,4×10 <sup>4</sup>	
[Cu(Fc-terpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6,9/HeLa; 10,8/MCF7;	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 6,8×10 <sup>4</sup>	
[Cu(phen)(Fc-terpy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	b/d	wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 1,4×10 <sup>4</sup>	108
[Cu(pyphen)(Fc-terpy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	b/d	wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 2,4×10 <sup>5</sup>	
[Cu(dppz)(Fc-terpy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,7/HeLa (w świetle); 10,5/HeLa (w ciemności)	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 4,3×10 <sup>5</sup>	
[Cu(dppz)(Ph-terpy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6,1/HeLa (w świetle); 13,7/HeLa (w ciemności)	interkalacja + wiązanie w rowku	K <sub>b</sub> = 5,6×10 <sup>5</sup>	109
[Cu(trimeniph)(terpy)]Cl	0,68/MCF7; 0,44/Hep2; 0,87/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 3,1×10 <sup>5</sup>	
[Cu(trimeniph)(OH-terpy)]Cl	0,83/MCF7; 0,56/Hep2; 0,69/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 3,4×10 <sup>5</sup>	
[Cu(trimeniph)(Cl-terpy)]Cl	0,91/MCF7; 0,32/Hep2; 0,48/HeLa	interkalacja	K <sub>b</sub> = 3,5×10 <sup>5</sup>	

Dotychczas brak jest w literaturze doniesień na temat właściwości biologicznych związków miedzi(II), złota(III) i platyny(II) z ligandami będącymi pochodnymi dppy. Z kolei, kompleksy z pochodnymi dtpy są nieliczne, i są to głównie związki miedzi(II)<sup>110,111</sup> i platyny(II)<sup>112</sup>. Charakterystykę ich właściwości biologicznych zestawiono w Tabeli 4. Dotychczasowe badania wykazują, że właściwości biologiczne związków Cu(II) z pochodnymi dtpy są porównywalne do analogicznych związków terpirydynowych. Wyznaczenie zależności pomiędzy strukturą związku a aktywnością biologiczną dla tej grupy połączeń wymaga jednak szerszych badań.

**Tabela 4.** Aktywne biologicznie związki Cu(II) i Pt(II) z ligandami *dtpy*.

Związek	IC <sub>50</sub> (μM)/linia komórkowa	Typ wiązania z DNA	Stała wiązania (M <sup>-1</sup> )	lit.
[CuCl <sub>2</sub> (dtpy)]	154/HeLa; 272/HepG2; 92/BEL7402	interkalacja	K <sub>app</sub> = 6.9×10 <sup>5</sup>	110
[CuCl <sub>2</sub> (Ph-dtpy)]	59/HeLa; 36/HepG2; 28/BEL7402	wiązanie w rowku + oddziaływanie elektrostatyczne	b/d	111
[CuCl <sub>2</sub> (anth-dtpy)]	36/HeLa; 27/HepG2; 21/BEL7402	wiązanie w rowku + oddziaływanie elektrostatyczne	b/d	
[CuCl <sub>2</sub> (bfu-dtpy)]	43/HeLa; 33/HepG2; 26/BEL7402	wiązanie w rowku + oddziaływanie elektrostatyczne	b/d	
[PtCl(anth-dtpy)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	74,7/HCT116; 11,0/A2780	b/d	b/d	112
[PtCl(phenanth-dtpy)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	75,0/MCF7; 100/PC3; 77,9/HCT116; 4,4/A2780	b/d	b/d	
[PtCl(pyr-dtpy)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	71,0/MCF7; 75,0/PC3; 68,4/HCT116; 2,9/A2780	b/d	b/d	

Opisane natomiast po raz pierwszy w 2019 związki koordynacyjne platyny(II) z pochodnymi *dtpy* [PtCl(4-R'-dtpy)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (gdzie R = 9-antracenył, 9-fenantrenyl i 1-pirenył)<sup>112</sup> cechowały się wysoką cytotoksycznością względem linii komórkowej A2780, przy jednocześnie niskiej szkodliwości dla linii zdrowych komórek fibroblastów, co świadczy o wysokiej selektywności tych układów.

## 4.2 Właściwości luminescencyjne

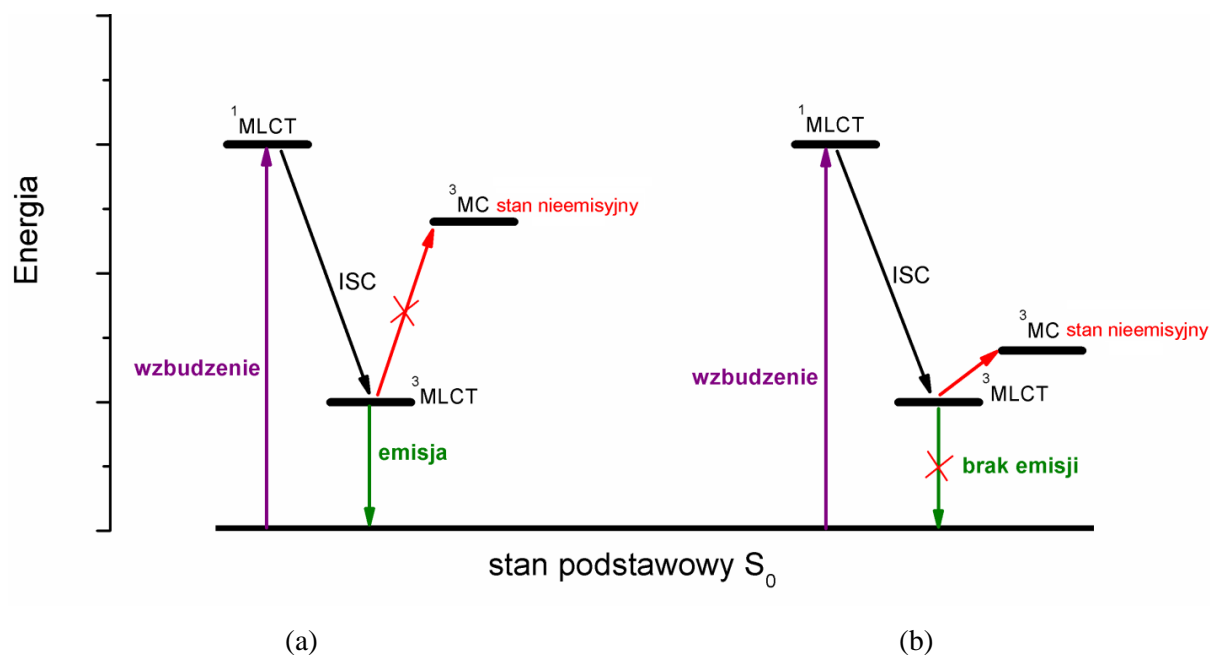
Luminescencja związków koordynacyjnych metali przejściowych pochodzić może z różnych stanów wzbudzonych, w szczególności:

- przeniesienia ładunku od metalu do liganda (*Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT*);
- przeniesienia ładunku od liganda do metalu (*Ligand-to-Metal Charge Transfer, LMCT*);
- przeniesienia ładunku wewnątrz liganda (*Intraligand Charge Transfer, ILCT*);
- przeniesienia ładunku pomiędzy ligandami (*Ligand-to-Ligand Charge Transfer, LLCT*);
- przejść elektronowych w obrębie ligandów bez obserwacji przeniesienia ładunku (*Intraligand, IL*);

- dla związków wielojądrowych – przeniesienia ładunku pomiędzy atomami centralnymi metali (*Metal-to-Metal Charge Transfer, MMCT*);
- dla związków zawierających różne ligandy skoordynowane do wspólnego centrum metalicznego – przeniesienia ładunku z ugrupowania metalu i skoordynowanego do niego liganda/ligandów na inny ligand organiczny (*Metal-Ligand-to-Ligand Charge Transfer, MLLCT*).

Z reguły luminescencja związków koordynacyjnych metali przejściowych to fosforescencja. W efekcie silnego sprzężenia spinowo-orbitalnego występującego na skutek obecności ciężkiego atomu metalu (tzw. efekt ciężkiego atomu) następuje przejście między stanami o różnej multipletowości ( $S_1 \rightarrow T_1$ ,  $S_1 \rightarrow T_n$ ), ang. *Inter-System Crossing* (ISC) (Rysunek 14a).

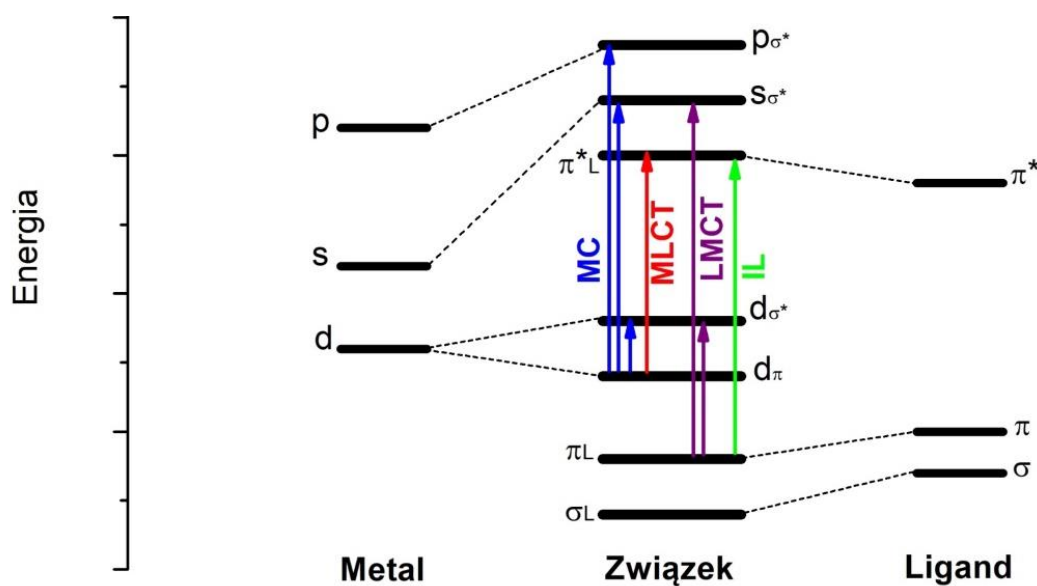
Związki złota(III) z ligandami N-donorowymi typu  $[\text{AuCl}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$  są na ogół nieemisyjne. Dla tych układów, stan emisyjny  $^3\text{MLCT}$  jest zbliżony energetycznie do stanu trypletowego zlokalizowanego na jonie metalu ( $^3\text{MC}$ ). Zachodzi aktywacja termiczna do stanu  $^3\text{MC}$ , z którego następuje bardzo szybkie bezpromieniste przejście do stanu podstawowego. (Rysunek 14b). Wyjątkiem w tej grupie jest  $[\text{AuCl}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>113</sup>, którego pasmo emisji w roztworze metanolowym (480 nm, czas życia 0,25  $\mu\text{s}$ , wydajność 0,0024) przypisano przejściom wewnątrz liganda (IL).



**Rysunek 14.** Efekt ciężkiego atomu a) dla związków z wysoko położonym stanem  $^3\text{MC}$  (emisyjny) oraz b) dla związków z obniżonym stanem  $^3\text{MC}$  (nieemisyjny).



Emisyjne stany wzbudzone kompleksów  $d^6$  ( $Re^+$ ) oraz  $d^8$  ( $Pt^{2+}$ ) są na ogół związane z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand (MLCT) (Rysunek 15). Już w temperaturze pokojowej emisja z reguły zachodzi ze stanu trypletowego ( $^3MLCT$ ), co spowodowane jest przez opisany wyżej efekt ciężkiego atomu. Przejścia promieniste w tych układach mogą również następować z poziomów  $^3IL$ , powstających w efekcie konwersji wewnętrznej z  $^3MLCT$ . W przypadku ligandów będących wielochromoforowymi cząsteczkami donorowo-akceptorowymi (D–A) stanem emisyjnym może być stan z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku pomiędzy donorem a akceptorem (ang. *Intra-Ligand Charge-Transfer*, ILCT)<sup>114–116</sup>.



**Rysunek 15.** Uproszczony diagram poziomów energetycznych i możliwe przejścia elektronowe na przykładzie płaskokwadratowych związków  $ML_4$  (takich jak np.  $Pt(II)$ ). Rysunek zaadaptowano na podstawie pracy<sup>115</sup>.

Ze względu na łatwość modyfikacji 2,2':6',2''-terpirydyny i jej analogów poprzez wprowadzanie do centralnego pierścienia podstawników zarówno elektrono-donorowych jak i elektrono-akceptorowych, związki platyny(II) i renu(I) z tymi ligandami umożliwiają prowadzenie systematycznych badań i pogłębianie wiedzy w zakresie procesów przeniesienia elektronów i energii spowodowanych absorpcją światła. Związki te pełnią kluczową rolę w poznawaniu reguł doboru ligandów do centrum metalicznego, tak by gwarantował on odpowiednią strukturę elektronową związku koordynacyjnego, korzystną z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. W przypadku technologii OLED wymagane są stabilne związki o wysokiej wydajności kwantowej fluorescencji bądź fosforescencji w cieple stałym, natomiast chromofory dla technologii ogniw fotowoltaicznych powinny wykazywać absorpcję w zakresie UV-Vis-NIR, a energie ich poziomów HOMO i LUMO muszą

korelować z pasmem przewodnictwa elektrody pracującej ogniwa. Przykłady wpływu modyfikacji strukturalnych 2,2':6',2"-terpirydyny na właściwości fotofizyczne związków Pt(II) i Re(I) z ligandami terpirydynowymi prezentują Tabele 5 i 6.

W przypadku czterkoordynacyjnych związków Pt(II) typu [PtCl(4'-R-terpy)]TFPB na szczególną uwagę zasługują związki zawierające ligandy terpirydynowe podstawione policyklicznymi węglowodorami aromatycznymi (podstawniki fenantrenowy i pirenowy – oznaczone w tabeli na **zielono**)<sup>20,117</sup>. Dla tych układów energia emisyjnego stanu <sup>3</sup>MLCT jest porównywalna z nieemisyjnym stanem policyklicznego podstawnika <sup>3</sup>IL. Wytwarza się równowaga pomiędzy tymi dwoma stanami. W efekcie wzbudzenia stanu <sup>1</sup>MLCT i przejścia międzysystemowego następuje populacja zarówno stanu <sup>3</sup>MLCT, jak i stanu <sup>3</sup>IL. Ten drugi stanowi „rezerwuuar energii” dla <sup>3</sup>MLCT, co prowadzi do wyraźnego zwiększenia czasu życia stanu wzbudzonego związku<sup>118</sup>. W porównaniu do [PtCl(terpy)]TFPB czas życia [PtCl(phenanth-terpy)]TFPB w roztworze dichlorometanu wzrasta znacznie – od poniżej 10 ns do 21 μs, natomiast dla [PtCl(pyr-terpy)]TFPB wartość ta jest jeszcze wyższa i wynosi 64 μs. Wzrostowi czasu życia towarzyszy także wzrost wydajności kwantowej luminescencji – dla [PtCl(terpy)]TFPB wydajność wynosi 0,04 %, a dla [PtCl(pyr-terpy)]TFPB i [PtCl(phenanth-terpy)]TFPB odpowiednio 3,4 i 7,0 %. Podobnie zastąpienie liganda chlorkowego przez –C≡C–Ar prowadzi w tych układach do zwiększenia czasu życia w rezultacie podwyższenia energii stanu <sup>3</sup>MC względem <sup>3</sup>MLCT. Dobrze to obrazuje analiza danych fotoluminescencyjnych dla grupy związków [Pt(–C≡C–Ph)(4'-R-terpy)]PF<sub>6</sub> i [PtCl(4'-R-terpy)]PF<sub>6</sub> (gdzie R = podstawnik naftyłowy, antracenowy, fenantrenowy i pirenowy – oznaczone w tabeli na **fioletowo**) badanych w roztworach acetonitrylu<sup>119</sup>. We wszystkich przypadkach czasy życia i wydajności kwantowe były wyższe dla związków z ligandem –C≡C–Ph niż z ligandem –Cl.

Ważną rolę odgrywa też przeciwjon, szczególnie w pomiarach w cieple stałym, ze względu na swój wpływ na upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej związku. Dla przykładu związek [PtCl(2-tolyl-terpy)]SbF<sub>6</sub> w porównaniu do [PtCl(2-tolyl-terpy)]BF<sub>4</sub> (oznaczone w tabeli na **niebiesko**) wykazuje znaczne hipsochromowe przesunięcie pasma emisji (z 616 do 564 nm) oraz wzrost czasu życia (z 0,155 do 0,348 μs).



**Tabela 5.** Właściwości fotofizyczne wybranych związków kompleksowych Pt(II) z *terpy* i 4'-R-*terpy*.

[PtY( <i>terpy</i> )]X X – przeciwyjony CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , TFPB <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> Y – towarzyszące ligandy elektronodonorowe					
związek	emisja (nm)	czas życia (μs)	wydajność luminescencji	medium	lit.
[Pt(-C≡C-Ph)( <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	618	1,9	0,036	dichlorometan	120
[Pt(CN)( <i>terpy</i> )]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	465, 500, 530, 570 sh	0,015	0,0004	dichlorometan	121
[PtCl( <i>terpy</i> )]TFPB	500, 535, 590	<0,01	0,0004	dichlorometan	122
[Pt(CH <sub>3</sub> CN)( <i>terpy</i> )](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	540, 575, 495, 465	0,75	–	c. stałe	123
[Pt(-C≡C-R)(4'-R- <i>terpy</i> )]X X – przeciwyjony PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , TFPB <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>					
[Pt(-C≡C-Ph)(NHCH <sub>3</sub> - <i>terpy</i> )]TFPB	576	4,8	0,12	dichlorometan	124
[Pt(-C≡C-Ph)(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>terpy</i> )]TFPB	567	5,6	0,20	dichlorometan	124
[Pt(-C≡C-Ph)(Ph- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	604	0,820	0,003	acetonitryl	125
	607	2	0,009	dichlorometan	125
[Pt(-C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> )(Ph- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	553	0,030	0,001	acetonitryl	125
	564	0,360	0,020	dichlorometan	125
[Pt(-C≡C-Bu-naphtim)(Ph- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	621, 674 sh	0,010	0,011	acetonitryl	125
	623	0,2	0,018	dichlorometan	125
[Pt(-C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -carb)(Ph- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	608	–	–	acetonitryl	125
	608	–	0,003	dichlorometan	125
[Pt(-C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -rBu <sub>2</sub> -carb)(Ph- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	608	–	–	acetonitryl	125
	600	–	0,001	dichlorometan	125
[Pt(-C≡C-Ph)(4-tolyl- <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	619	4,6	0,052	dichlorometan	120
[Pt(-C≡C-CH <sub>2</sub> OH)(4-tolyl- <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	552	14,6	0,30	dichlorometan	120
[Pt(-C≡C-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(4-tolyl- <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	580	10,3	0,25	dichlorometan	120
[Pt(-C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl)(4-tolyl- <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	611	4,7	0,071	dichlorometan	120
[Pt(-C≡C-(4-tolyl))(4-tolyl- <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	639	0,8	0,0076	dichlorometan	120
[Pt(-C≡C-Ph)(1-naph- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	603	0,274	0,0151	acetonitryl	119
[Pt(-C≡C-Ph)(anth- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	603	0,349	0,0012	acetonitryl	119
[Pt(-C≡C-Ph)(phenanth- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	603	0,373	0,0167	acetonitryl	119
[Pt(-C≡C-Ph)(pyr- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	668	2	0,0013	acetonitryl	119
[Pt(-C≡C-Ph)(pyrr- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	575	3,9	0,064	acetonitryl	126
[Pt(-C≡C-Ph)(pyrr- <i>terpy</i> )]TFPB	567	8,1	0,073	dichlorometan	124
[Pt(4'-R- <i>terpy</i> )Cl]X X – przeciwyjony Cl <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TFPB <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>					
[PtCl(NHCH <sub>3</sub> - <i>terpy</i> )]TFPB	532, 562	0,24	0,013	dichlorometan	124
[PtCl(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>terpy</i> )]TFPB	535, 570, 635sh	1,92	0,11	dichlorometan	124
[PtCl(CN- <i>terpy</i> )]TFPB	550, 590sh	0,116	0,005	dichlorometan	122
[PtCl(CH <sub>3</sub> S- <i>terpy</i> )]TFPB	542, 575, 625	0,142	0,006	dichlorometan	122
[PtCl(SO <sub>2</sub> Me- <i>terpy</i> )]TFPB	542, 577	0,051	0,002	dichlorometan	122
[PtCl(Ph- <i>terpy</i> )]TFPB	538, 572sh, 610sh	0,085	0,0021	dichlorometan	127
[PtCl(2-tolyl- <i>terpy</i> )]SbF <sub>6</sub>	616	0,155	–	c. stałe	120
[PtCl(2-tolyl- <i>terpy</i> )]BF <sub>4</sub>	564	0,348	–	c. stałe	120
[PtCl(4-tolyl- <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	572	2,4	0,0007	acetonitryl	128
[PtCl(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>terpy</i> )]TFPB	562, 600sh, 670sh	5,2	0,046	dichlorometan	127
[PtCl(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	582	8,5	0,014	acetonitryl	128
[PtCl(4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	533	1,3	0,0004	acetonitryl	128
[PtCl(4-CN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>terpy</i> )]ClO <sub>4</sub>	530	0,8	0,0025	acetonitryl	128
[PtCl(2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>terpy</i> )]SbF <sub>6</sub>	589	0,325	–	c. stałe	120
[PtCl(2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>terpy</i> )]BF <sub>4</sub>	571	–	–	c. stałe	120
[PtCl(1-naph- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	578	0,169	0,0011	acetonitryl	119
[PtCl(1-naph- <i>terpy</i> )]TFPB	600	16,6	0,047	dichlorometan	129
[PtCl(2-naph- <i>terpy</i> )]TFPB	570, 620, 670sh	12,1	0,068	dichlorometan	129
[PtCl(anth- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	600, 712	–	0,0002	acetonitryl	119
[PtCl(phenanth- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	582	0,202	0,0016	acetonitryl	119
[PtCl(phenanth- <i>terpy</i> )]TFPB	610	21	0,070	dichlorometan	129
[PtCl(pyr- <i>terpy</i> )]PF <sub>6</sub>	658	–	0,0013	acetonitryl	119
[PtCl(pyr- <i>terpy</i> )]TFPB	700	64	0,034	dichlorometan	127
[PtCl(pyr- <i>terpy</i> )]TFPB	548, 583, 636	4,5	0,079	dichlorometan	124
[PtCl(rBu-C≡C- <i>terpy</i> )]Cl	532, 561	0,15	0,010	dichlorometan	119
[PtCl(Ph-C≡C- <i>terpy</i> )]Cl	561, 604	0,90	0,016	dichlorometan	119
[PtCl(nimph- <i>terpy</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (pomarańczowy)	630	0,19	–	c. stałe	130
[PtCl(nimph- <i>terpy</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (czerwony)	660	0,09	–	c. stałe	130

Stosunkowo wysokimi czasami życia charakteryzują się także związki koordynacyjne zawierające w sferze koordynacji ligandy terpirydynowe modyfikowane silnie elektronodonorowymi podstawnikami aminowymi. Podstawniki te wywołują zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami  $d$  metalu a orbitalami  $\pi^*$  liganda<sup>131</sup>. Stan emisyjny tych układów ma charakter  $^3\text{ILCT}$ , a ich emisja jest przesunięta batochromowo w porównaniu ze związkami z niepodstawioną 2,2':6',2''-terpirydyną. W tej grupie występują związki o najwyższej wydajności (oznaczone w tabeli na **czerwono**), w tym  $[\text{Pt}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-terpy})]\text{TFPB}$  (20 %) i  $[\text{Pt}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})(\text{NHCH}_3\text{-terpy})]\text{TFPB}$  (12 %).

Nietypową własnością wielu kompleksów platyny(II) z ligandami terpirydynowymi jest ich zdolność do agregacji i tworzenia dimerów poprzez oddziaływania Pt–Pt. W rezultacie częściowego nakładania się orbitali  $d_z^2$  atomów platyny sąsiednich płaskokwadratowych cząsteczek  $[\text{PtCl}(4'\text{-R-terpy})]^+$  stają się możliwe przejścia typu  $^3\text{MMLCT}$  (Metal–Metal-to-Ligand Charge Transfer) odpowiedzialne za emisję tych układów, głównie w cieple stałym oraz matrycach niskotemperaturowych<sup>128,132,133</sup>.

W kontekście badań fotofizycznych na uwagę zasługują także trikarbonylowe kompleksy renu(I). Cechą szczególną tych układów jest to, że 2,2':6',2''-terpirydyna koordynując do jonu renu(I) preferuje koordynację dwukleszczową, w odróżnieniu od związków Pt(II) i Au(III). Traktując zatem nieskoordynowany pierścień pirydylowy jako podstawnik, układy  $[\text{ReX}(\text{CO})_3(4\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$  można rozpatrywać jako analogi trójkarbonylowych kompleksów renu(I) z pochodnymi 2,2'-bipirydyny. Otrzymanie związków typu  $[\text{ReX}(\text{CO})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N})]\text{Y}$  z trójkleszczowo skoordynowaną 2,2':6',2''-terpirydyną jest dużo trudniejsze – wymaga prowadzenia reakcji w warunkach bez dostępu powietrza, przy pomocy autoklawu, w zwiększonej temperaturze i ciśnieniu. Istnieje także wyraźna różnica we właściwościach emisyjnych  $[\text{ReX}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$  i  $[\text{ReX}(\text{CO})_2(4'\text{-R-terpy-}\kappa^3\text{N})]\text{Y}$ . Te drugie z reguły są nieemisyjne lub wykazują znaczne batochromowe przesunięcie maksimum emisji w porównaniu do  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$ . Przykładem jest  $[\text{Re}(\text{py})(\text{CO})_2(4\text{-py-terpy-}\kappa^3\text{N})](\text{PF}_6)$ , o maksimum emisji w acetonitrylu wynoszącym 940 nm, podczas gdy jego bidentny analog,  $[\text{Re}(\text{py})(\text{CO})_3(4\text{-py-terpy-}\kappa^2\text{N})](\text{PF}_6)$ , wykazywał maksimum emisji przy 564 nm<sup>134</sup>.

Związek  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  został zsyntezowany po raz pierwszy w 1988 przez Jurisa i współpracowników<sup>135</sup>. Ze względu jednak na fakt, że jego roztwory okazały się nieluminescencyjne w temperaturze pokojowej, zainteresowanie terpirydynowymi karbonylkami renu(I) pod koniec XX wieku było zdecydowanie mniejsze niż ich analogami z ligandami diiminowymi<sup>136,137</sup>. Odżyło dopiero w pierwszej dekadzie XXI wieku, kiedy

wykazano możliwość znacznej poprawy właściwości emisyjnych terpirydynowych karbonylowych kompleksów  $\text{renu(I)}$  poprzez wprowadzenie do szkieletu *terpy* odpowiednich podstawników. Związki karbonylowe  $\text{Re(I)}$  z ligandem terpirydynowym z podstawnikami opartymi na karbazolu, difenyloaminie, fenylonaftyloaminie wykazywały w ciele stałym silną emisję o charakterze fosforescencji.

Układy  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$  stały się także przedmiotem szeroko zakrojonych badań w naszym Instytucie, najpierw w ramach grantu pt. „*Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki*” (Nr PBS2/A5/40/2014), finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju i zrealizowanego z udziałem czterech zespołów naukowych z Instytutu Chemii UŚ, a obecnie w ramach projektu OPUS pt. „*Od nowych kompleksów renu(I) z ligandami triiminowymi do efektywniejszych materiałów foto- i elektroluminescencyjnych*” (NCN UMO-2017/25/B/ST5/01611). Jako wykonawca w obydwu tych projektach prowadziłam badania nad spektroskopią absorpcyjną i emisyjną związków  $\text{renu(I)}$  typu  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$ , gdzie podstawnikami R były chinolina i karbazol. Wyniki tych badań zostały przedstawione i przedyskutowane w Rozdziale 10.

Do chwili obecnej w naszej grupie otrzymano 20 kompleksów  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$  (związki zaznaczone na **fioletowo** w Tabeli 6), dla których przeprowadzono kompleksową charakterystykę w oparciu o wyniki badań stabilności termicznej, badań elektrochemicznych oraz badań właściwości absorpcyjnych i fotoluminescencyjnych w zakresie UV-vis w roztworze i w ciele stałym, jak również dokonano ich wstępnej oceny do zastosowań w technologii OLED. W pierwszym etapie badano tylko wpływ modyfikacji strukturalnych 2,2':6',2''-terpirydyny na właściwości optyczne karbonylowych związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$ . W pozycję 4' wprowadzane były podstawniki R o zróżnicowanych właściwościach elektronodonorowych i elektronoakceptorowych oraz różnej zawadzie sterycznej, w tym grupy heterocykliczne, aminy alifatyczne i aromatyczne, węglowodory aromatyczne oraz węglowodory aromatyczne modyfikowane chlorowcami lub grupami metoksyłowymi. Umożliwiło to otrzymanie związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$  o różnym charakterze stanu wzbudzonego, to jest o charakterze  $^3\text{MLLCT}$ ,  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  oraz mieszanym  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}/^3\text{MLLCT}$ . W następnym etapie badania zostały poszerzone o karbonylowe związki  $\text{renu(I)}$  z pochodnymi 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny (*dtpy*) i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (*dppy*) i badano wpływ rdzenia na właściwości optyczne karbonylowych związków  $\text{Re(I)}$ . Zmiana rdzenia triiminowego miała w głównej mierze wpływ na najniżej leżące niezajęte orbitale molekularne. Bardziej szczegółowa dyskusja

właściwości fotofizycznych związków Re(I) otrzymanych w naszym Zespole zostanie przedstawiona w Rozdziale 10, przy dyskusji wyników badań własnych.

**Tabela 6.** Właściwości emisyjne wybranych karbonylowych związków Re(I) z ligandami *terpy* i *4'-R-terpy* oraz *4-R-dtpy* i *4-R-dppy*.

związek	emisja (nm)	czas życia (μs)	wydajność luminescencji	medium	lit.
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (terpy-κ <sup>2</sup> N)]					
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4'-R-terpy-κ <sup>2</sup> N)]					
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (terpy)]	506	–	–	acetonitryl	138
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (carb-terpy)]	509	2,02	0,003	dichlorometan	131
	562	1,95	–	c. stałe	131
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (terpy)]	578	1,37	0,003	dichlorometan	131
	551	1,66	–	c. stałe	131
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (NPh <sub>2</sub> -terpy)]	600	2,50	0,006	dichlorometan	131
	554	1,97	–	c. stałe	131
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (N( <i>t</i> BuPh) <sub>2</sub> -terpy)]	593	1,44	0,013	dichlorometan	131
	532	1,87	–	c. stałe	131
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(1-naph)-terpy)]	601	1,33	0,009	dichlorometan	131
	546	3,04	–	c. stałe	131
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(2-naph)-terpy)]	–	1,53	–	dichlorometan	131
	551	2,94	–	c. stałe	131
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (mepyr-terpy)]	656	0,00570	0,0066	chloroform	139
	646	0,00511	0,0037	acetonitryl	139
	543, 567	11,836	0,0146	c. stałe	139
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (fur-terpy)]	675	0,00691	0,0020	chloroform	139
	663	0,00408	0,0020	acetonitryl	139
	610	0,602	0,0715	c. stałe	139
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (thio-terpy)]	675	0,00803	0,0022	chloroform	139
	664	0,00557	0,0022	acetonitryl	139
	604	0,431	0,035	c. stałe	139
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (btf-terpy)]	484	0,00240	0,0015	chloroform	139
	516	0,00314	0,0009	acetonitryl	139
	689	24,4	0,0119	c. stałe	139
	758	21,4	–	–	–
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (btp-terpy)]	684	0,00421	0,0073	chloroform	139
	643	0,00577	0,0052	acetonitryl	139
	633	5,13	0,0799	c. stałe	139
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (edotp-terpy)]	666	0,0125	0,0058	chloroform	139
	639	0,00836	0,0032	acetonitryl	139
	635	17,0	0,1947	c. stałe	139
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (biph-terpy)]	664	0,00544	0,0052	chloroform	140
	442	0,00309	0,0047	acetonitryl	140
	671	0,00247	–	–	–
	592	0,494	0,1246	c. stałe	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-CH <sub>3</sub> O-naph-terpy)]	658	14,0	0,0035	chloroform	140
	650	0,00408	0,0053	acetonitryl	140
	574	8,62	0,0118	c. stałe	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	669	0,00435	0,0013	chloroform	140
	664	0,00259	0,0009	acetonitryl	140
	591	0,493	0,21	c. stałe	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	665	0,028	0,0044	chloroform	140
	664	0,00357	0,0015	acetonitryl	140
	592	0,425	0,1693	c. stałe	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (2,4-F <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -terpy)(CO) <sub>3</sub> Cl]	676	26,3	0,004	chloroform	140
	516	0,00322	–	–	–
	666	0,00236	0,0027	acetonitryl	140
	640	0,0210	0,0096	c. stałe	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	637	0,020004	0,013	chloroform	140
	687	0,0045	0,02	acetonitryl	140
	636	1,3696	0,007	c. stałe	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (Ph-terpy)]	667	0,01057	0,0043	chloroform	141
	666	0,006133	0,0021	acetonitryl	141
	592	0,052232	0,0128	c. stałe	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (pyrr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	507	0,00374	0,0014	chloroform	141
	617	0,040152	–	–	–
	702	0,000079	0,0036	acetonitryl	141
	625	2,279104	0,0129	c. stałe	141

związek	emisja (nm)	czas życia (μs)	wydajność luminescencji	medium	lit.
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (2-py-terpy)]	682	0,001995	0,0022	chloroform	315
	678	0,0021	0,0035	acetonitryl	315
	612	0,05995	0,0274	c. stałe	315
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (3-py-terpy)]	677	0,010068	0,0021	chloroform	315
	673	0,005999	0,0031	acetonitryl	315
	636	0,06115	0,0176	c. stałe	315
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-py-terpy)]	692	0,001718	0,0013	chloroform	315
	693	0,00185	0,0031	acetonitryl	142
	603	0,05212	0,0291	c. stałe	142
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (piper-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	510	0,0041	0,01	chloroform	143
	634	0,016601	0,008	chloroform	143
	698	0,023005	0,008	acetonitryl	143
	653	0,105429	0,004	c. stałe	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (morph-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	650	0,009421	0,006	chloroform	143
	661	0,037785	0,01	acetonitryl	143
	571	5,3474	0,087	c. stałe	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (NPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	628	0,122628	0,008	chloroform	143
	695	0,0146	0,004	acetonitryl	143
	604	2,981388	0,013	c. stałe	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-R-dtpy-κ <sup>2</sup> N)]					
związek	emisja (nm)	czas życia (μs)	wydajność luminescencji	medium	lit.
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (Ph-dtpy)]	727	0,00638	0,0028	chloroform	141
	735	0,00444	0,0036	acetonitryl	141
	650	0,131229	0,0254	c. stałe	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (pyrr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	536	0,003072	0,0017	chloroform	141
	686	0,01507	0,0059	chloroform	141
	741	0,001136	0,0025	acetonitryl	141
	652	0,50953	0,0153	c. stałe	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-py-dtpy)]	752	0,759089	0,0153	c. stałe	141
	704	0,03292	0,0073	chloroform	144
	703	0,043585	0,0098	acetonitryl	144
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (3-py-dtpy)]	698	0,019383	0,0073	c. stałe	144
	717	0,00729	0,0051	chloroform	144
	726	0,00502	0,0049	acetonitryl	144
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (2-py-dtpy)]	669	0,099626	0,007	c. stałe	144
	736	0,00461	0,0088	chloroform	144
	756	0,00316	0,0034	acetonitryl	144
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (bithio-dtpy)]	625	0,28395	0,0921	c. stałe	144
	691	0,192494	0,0087	chloroform	144
	735	0,092569	0,0088	acetonitryl	144
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (fur-CH=CH-dtpy)]	682	48,03456	0,0203	c. stałe	144
	739	0,117666	0,0071	chloroform	144
	671	0,108816	0,0077	acetonitryl	144
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	737	3,672	0,0151	c. stałe	144
	697	0,013	0,003	chloroform	143
	732	0,376519	0,007	acetonitryl	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (piper-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	671	0,0846	0,004	c. stałe	143
	701	0,0126	0,006	chloroform	143
	750	0,153026	0,032	acetonitryl	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (morph-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	660	0,521618	0,001	c. stałe	143
	716	0,0089	0,009	chloroform	143
	727	0,051351	0,002	acetonitryl	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (NPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	682	0,984996	0,016	c. stałe	143
	708	0,024021	0,024	chloroform	143
	734	0,0416	0,006	acetonitryl	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-R-dppy-κ <sup>2</sup> N)]	609	0,093898	0,025	c. stałe	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-R-dppy-κ <sup>2</sup> N)]					
związek	emisja (nm)	czas życia (μs)	wydajność luminescencji	medium	lit.
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (Ph-dppy)]	732	0,00477	0,0038	chloroform	141
	736	0,00339	0,0034	acetonitryl	141
	623	0,186334	0,0019	c. stałe	141

związek	emisja (nm)	czas życia (μs)	wydajność luminescencji	medium	lit.
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (pyrr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dppy)]	690	0,032674	0,0093	chloroform	141
	781	0,008065	0,0014	acetonitryl	141
	661	0,372084	0,0227	c. stałe	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dppy)]	695	0,106385	0,017	chloroform	143
	787	0,0457	0,009	acetonitryl	143
	634	0,358403	0,011	c. stałe	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (piper-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dppy)]	698	0,028693	0,002	chloroform	143
	747	0,013299	0,026	acetonitryl	143
	675	0,063854	0,009	c. stałe	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (morph-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dppy)]	717	0,0064	0,005	chloroform	143
	740	0,029432	0,003	acetonitryl	143
	667	0,050295	0,022	c. stałe	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (NPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dppy)]	711	0,011123	0,009	chloroform	143
	726	0,053	0,005	acetonitryl	143
	644	0,199804	0,017	c. stałe	143

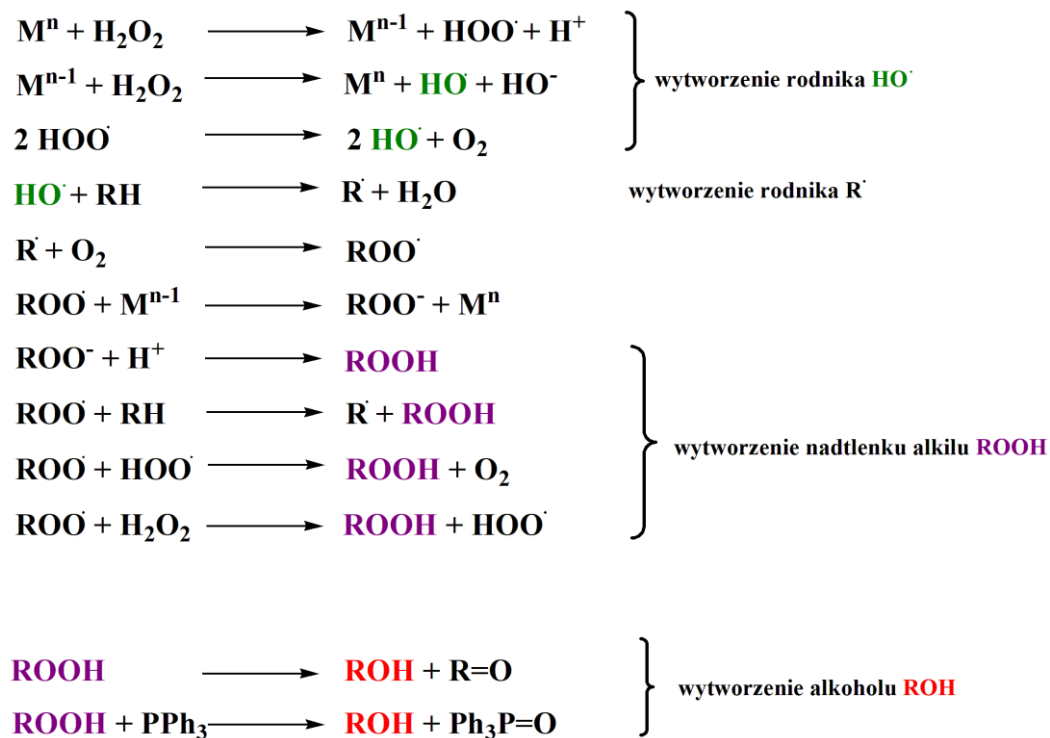
#### 4.3 Własności katalityczne

Jednym z najważniejszych wyznań współczesnej katalizy jest dążenie do zastąpienia w technologicznych procesach związków metali na wysokim stopniu utlenienia typu KMnO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> będących stosunkowo drogimi i trudnymi w recyklingu źródłami tlenu przez tlen pochodzący bezpośrednio z powietrza lub z tzw. łagodnych utleniaczy spełniających reguły „zielonej chemii”. Przykładem takiego utleniacza jest nadtlenek wodoru. Jest on stosunkowo tani i szeroko dostępny, a w reakcjach z jego udziałem produktem ubocznym jest tylko woda. Co ważne, jest szczególnie łatwy do zastosowań w procesach katalizy w fazie ciekłej, bez potrzeby utrzymywania trudnych warunków reakcji takich jak wysokie ciśnienie, temperatura, czy beztlenowa atmosfera. W reakcjach utleniania może być stosowany z wieloma związkami metali przejściowych np. Ti, Cu, V, Cr, Mn, Mo, pełniącymi rolę katalizatorów. Od wielu lat badania nad opracowaniem efektywnych katalizatorów do utleniania alkanów, alkenów i alkoholi za pomocą nadtlenku wodoru prowadzi profesor G. B. Shulpin wraz ze współpracownikami z Rosyjskiej Akademii Nauk w Moskwie. Reakcje utleniania alkanów, alkenów i alkoholi są podstawą wielu syntez organicznych, stąd wprowadzenie rozwiązań bardziej ekonomicznych, ekologicznych i łatwych do zastosowania w instalacjach na skalę przemysłową jest szczególnie pożądane i ustawicznie poszukiwane. Dotychczasowe wyniki potwierdzają, że katalityczne reakcje z udziałem nadtlenku wodoru, podobnie jak i tych z udziałem organicznych nadtlenków, mogą przebiegać według różnych mechanizmów. W zależności od sposobu rozpadu wiązania O–O wyróżnia się mechanizm rodnikowy, mechanizm jonowy z powstaniem perokso metalu oraz mechanizm jonowy z powstaniem oksometalu.<sup>145–147</sup>

- **mechanizm rodnikowy**<sup>148</sup> – jony metalu (M<sup>n+</sup>) są odpowiedzialne za homolityczny rozpad wiązania O–O i powstanie rodnika hydroksylowego HO•. Reaguje on z alkanem,

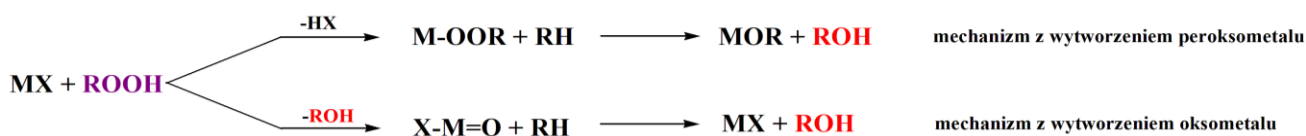


wytwarzając rodnik alkilowy  $R^\bullet$ , który wyłapuje tlen molekularny z atmosfery, by w końcowej fazie utworzyć nadrtlenek alkilu. Nadrtlenek może ulec rozpadowi z wytworzeniem alkoholu i ketonu, jednak dodatek reduktora (np.  $PPh_3$  lub  $Na_2S_2O_3$ ) wymusi pełną konwersję do alkoholu (Schemat 2).



**Schemat 2.** Rodnikowy mechanizm utleniania alkanów do alkoholi z udziałem  $H_2O_2$  i tlenu.

- **mechanizm jonowy z powstaniem perokso metalu** – ten mechanizm na ogół obserwuje się dla jonów metali przejściowych o konfiguracji elektronów walecyjnych  $d^0$  (Ti(IV), Mo(VI), W(VI)), których stopień utlenienia nie zmienia się w trakcie reakcji (Schemat 3).
- **mechanizm jonowy z powstaniem oksometalu**<sup>149</sup> – następuje heterolityczny rozkład wiązania O–O tlenu oraz powstanie wiązania M=O, w rezultacie czego metal podwyższa swój stopień utlenienia (Schemat 3). Jest to mechanizm często występujący w przypadku związków żelaza(III), chromu(III) oraz manganu(III)<sup>150,151</sup>.

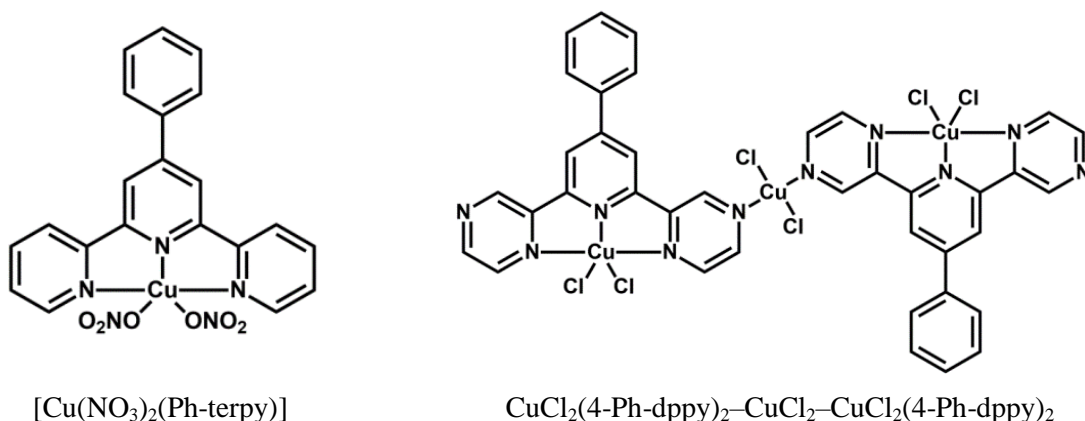


**Schemat 3.** Katalityczne utlenianie alkanów do alkoholi przez mechanizm z powstawaniem perokso- i oksometalu.

W kontekście badań katalitycznych na szczególną uwagę zasługują związki miedzi, w szczególności, że miedź jako mikroelement wykazuje własności katalityczne w wielu



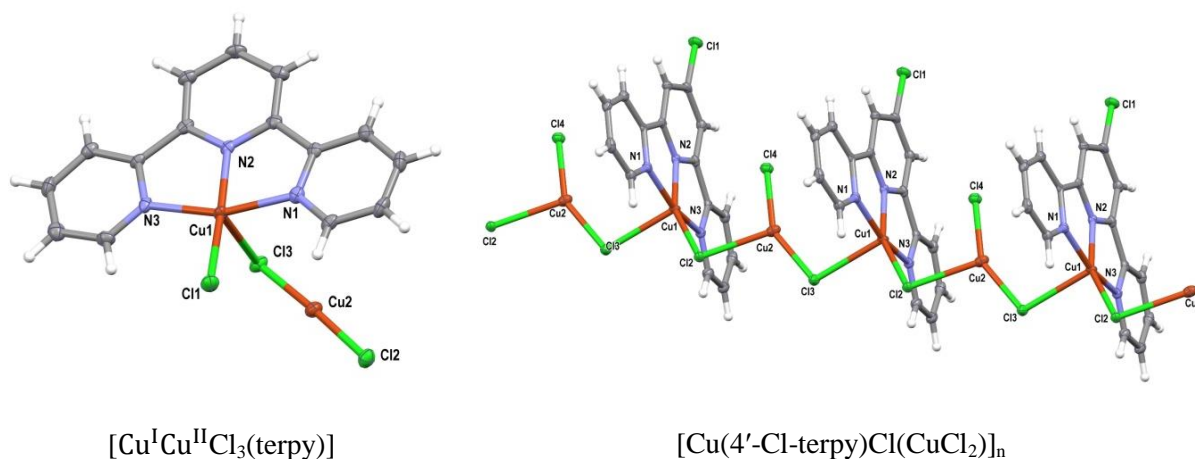
procesach enzymatycznych w organizmach żywych. Są one zdolne katalizować reakcję utleniania już w obecności tlenu z powietrza. Łatwość przejścia między stopniami utlenienia miedzi Cu(I) i Cu(II) oraz między liczbami koordynacji sprawia, że związki miedzi wydają się być idealnym „materiałem” do tworzenia katalizatorów<sup>152</sup>. Terpirydynowe związki miedzi(I) oraz miedzi(II) badane były między innymi jako katalizatory reakcji polimeryzacji rodnikowej<sup>153</sup>, syntezy 2H-azyryn<sup>154</sup>, utleniania tioeterów<sup>155</sup>, hydrokarboksylacji<sup>156</sup> czy sprzęgania alkinów<sup>157,158</sup>. Jako katalizatory reakcji utleniania alkoholi zostały po raz wykorzystane w 2014 roku przez Pombeiro<sup>159</sup>. Wykazał on, że związek  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{Ph-terpy})]$  (Rysunek 16) efektywnie katalizuje utlenianie alkoholu benzyłowego i jego pochodnych do aldehydów przy użyciu tlenu atmosferycznego, z wydajnością reakcji wynoszącą 93%. Zastosowany przez niego 2,2,6,6-tetrametylopiperydino-1-oksyl (TEMPO), spełniał rolę rodnika nitroksylowego i pozwalał na tworzenie związku perokso z centrum metalicznym katalizatora w szczególnie łagodnych warunkach. Dodatkowo TEMPO, dzięki zdolności wychwytu wolnych rodników zapobiegał dalszemu utlenianiu aldehydu do kwasu karboksylowego. Chociaż wciąż nie jest znany dokładny mechanizm reakcji utleniania w obecności Cu(II), to Pombeiro w swojej pracy postuluje mechanizm rodnikowy, a w nim przyłączenie do atomu miedzi(II) zarówno alkoholu jak i rodnika TEMPO. Następnie następuje przejście protonu z alkoholu na rodnik i powstaje rodnik alkilowy (nadal przyłączony do miedzi(II)) oraz sprotonowany mediator TEMPO-H. Przeniesienie elektronu z rodnika na miedź(II) powoduje powstanie aldehydu i miedzi(I). W końcowym etapie cyklu zarówno TEMPO-H jak i miedź(I) zostają utlenione do swoich form wyjściowych przez tlen atmosferyczny.



**Rysunek 16.** Związki koordynacyjne miedzi(II) z ligandami Ph-terpy i Ph-dppy używane jako katalizatory reakcji utlenienia alkoholi.

W 2015 roku G. Zhang otrzymał dwa związki zawierające w swojej strukturze atomy miedzi na różnych stopniach utlenienia:  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{terpy})]$  oraz  $[\text{Cu}(4'\text{-Cl-terpy})\text{Cl}(\text{CuCl}_2)]_n$

(Rysunek 17). Związki te wykazywały doskonałe własności katalityczne w reakcji utleniania alkoholi benzytowych w obecności powietrza atmosferycznego, a wydajność tych reakcji była wyższa niż w przypadku monomerycznych związków  $[\text{CuCl}_2(\text{terpy})]$  i  $[\text{CuCl}_2(4'\text{-Cl-terpy})]$ <sup>160</sup>. Zespół G. Zhanga był również pierwszym, który badał związki koordynacyjne miedzi(II) z fenyłową pochodną 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny pod kątem aktywności katalitycznej<sup>37</sup>. Związek miedzi(II) z trzema centrami metalicznymi:  $[\text{CuCl}_2(4\text{-Ph-dppy})_2\text{-CuCl}_2\text{-CuCl}_2(4\text{-Ph-dppy})_2]$  (Rysunek 16) wykazywał najlepszą wydajność reakcji utleniania alkoholu benzyłowego do benzaldehydu w wodzie w obecności 4-*dmap* (na poziomie 80%), natomiast jednordzeniowy związek  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(4\text{-Ph-dppy})_2]$  był lepszym katalizatorem tej reakcji w acetonitrylu (wydajność wyniosła 99%).



**Rysunek 17.** Związki koordynacyjne miedzi(I)/miedzi(II) z ligandami terpy używane jako katalizatory reakcji utlenienia alkoholi.

#### 4.4 Magnetyzm molekularny

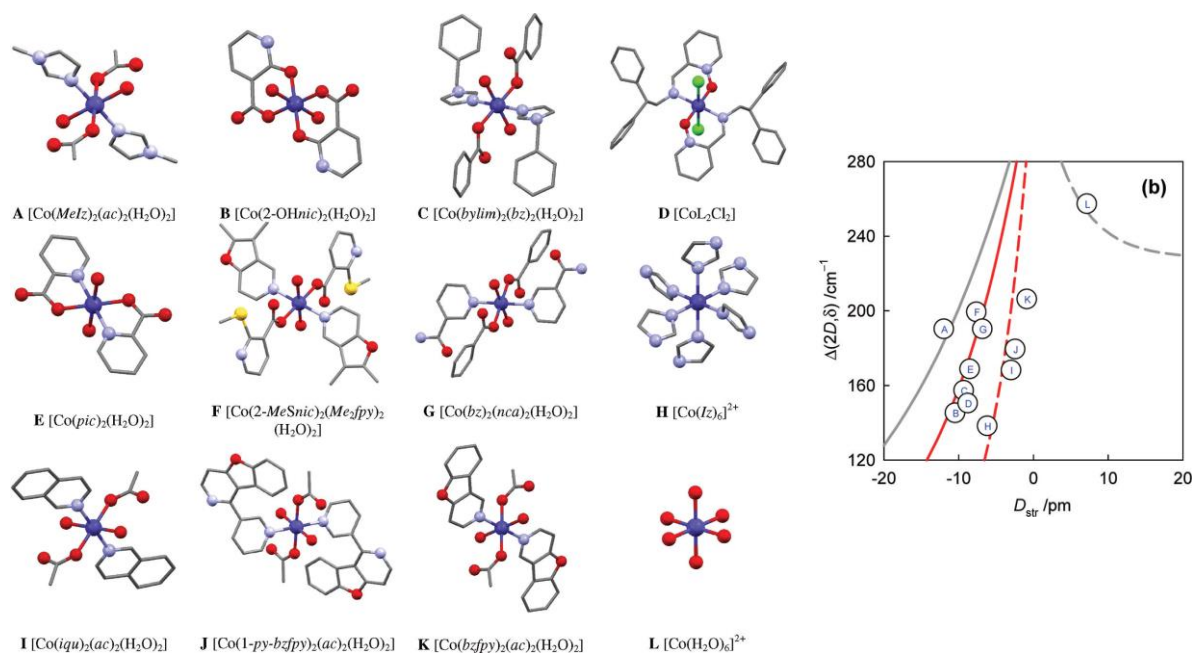
Tradycyjne pojęcie magnetyzmu dotyczy w głównej mierze metali i ich tlenków lub też stopów metali, które wykazują w ciele stałym uporządkowanie momentów magnetycznych, zgrupowanych w tzw. domenach. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje orientację tych momentów, a tym samym przesuwanie się granic domen magnetycznych. Czas, jaki zajmuje domenom powrót do stanu równowagi po odjęciu zewnętrznego pola określa się mianem relaksacji magnetycznej. W latach 80. XX wieku wykazano jednak istnienie związków klasterowych, których pojedyncze cząsteczki zachowywały się jak odrębne domeny magnetyczne, wykazując relaksację oraz pętlę histerezy magnetycznej. Związki te, nazwane magnesami molekularnymi (ang. *Single Molecule Magnets*, SMM), były wielordzeniowymi kompleksami metali przejściowych lub lantanowców, wykazującymi wysoką wartość całkowitego spinu cząsteczki oraz dużą

anizotropię magnetyczną centrów metalicznych. Pierwszym tego typu związkiem był kompleks manganu  $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{Mn}_8^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , otrzymany w 1980 roku przez prof. Tadeusza Lisa w Instytucie Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego<sup>161</sup>, przy czym jego własności magnetyczne scharakteryzowano dopiero w latach 1991-1993<sup>162,163</sup>. Uzyskanie związków typu SMM wymaga odpowiedniej strategii syntetycznej. Układy te muszą charakteryzować się czterema cechami: 1) niezerowym spinem stanu podstawowego; 2) bistabilnością podstawowego stanu elektronowego; 3) wysoką wartością momentu magnetycznego oraz 4) dużą anizotropią magnetyczną cząsteczki.

W dalszej historii układów typu SMM wyróżnić można powstanie podgrupy związków, zwanych magnesami pojedynczego jonu (ang. *Single Ion Magnets*, SIM). W 2003 roku otrzymano związek  $[\text{LnPc}_2](\text{tba})$  (gdzie  $\text{Ln} = \text{Tb(III)}$  lub  $\text{Dy(III)}$ ;  $\text{Pc}$  = ftalocyjanina,  $\text{tba}^+$  = jon tetrabutylamonowy), który miał cechy SMM, ale zawierał pojedyncze centrum paramagnetyczne<sup>164</sup>. Pierwszym jednordzeniowym związkiem koordynacyjnym zawierającym jon metalu przejściowego, który wykazywał powolną relaksację magnetyczną był  $\text{K}[(\text{tpa}^{\text{Mes}})\text{Fe}]$  ( $\text{tpa}^{\text{Mes}}$  = tris((5-mezytyleno-1*H*-pirol-2-ylo)metylo)amina). Został on otrzymany w 2010 roku przez zespół C. J. Changa i J. R. Longa z kalifornijskiego Uniwersytetu Berkeley<sup>165</sup>. Od tamtego czasu liczba związków metali przejściowych wykazujących właściwości magnesów pojedynczego jonu znacznie się zwiększyła i obecnie znane są liczne kompleksy żelaza(I/II/III), manganu(III), renu(IV), kobaltu(II) i niklu(I/II) o cechach SIM.

Jednym z parametrów wykorzystywanych do opisu właściwości magnetycznych związku jest osiowy parametr rozszczepienia  $D$  w zerowym polu magnetycznym (ang. *Zero-Field Splitting*, ZFS). Wynika on ze sprzężenia spinowo-orbitalnego powodującego rozszczepienie poziomów energetycznych i w efekcie asymetrię magnetyczną cząsteczki. Wartość  $D$  dla sześciokoordynacyjnych związków  $\text{Co(II)}$  jest na ogół wysoka i dodatnia ( $D/hc = 50\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>166</sup>, natomiast dla czterokoordynacyjnych parametr  $D$  osiąga wartości nieco niższe, mogą być zarówno dodatnie, jak i ujemne ( $D/hc = -160\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$ ), w zależności od geometrii centrum koordynacji i siły skoordynowanych ligandów<sup>167,168</sup>. Dla serii sześciokoordynacyjnych związków typu  $[\text{Co(L)}_6]$ ,  $[\text{Co(L')}_2(\kappa^2\text{-L'')}_2]$  lub  $[\text{Co(L')}_2(\text{L'')}_2(\text{L'''}_2)]$  (Rysunek 18), Ján Titiš i Roman Boča<sup>169</sup> wykazali istnienie zależności pomiędzy deformacją geometrii koordynacji a wartością rozszczepienia ZFS. Odchylenie od idealnej geometrii oktaedrycznej określano za pomocą parametru geometrii  $D_{\text{str}}$ , który przyjmował wartość dodatnią lub ujemną odpowiednio dla wydłużonej bądź skróconej bipiramidy tetragonalnej. Najwyższa wartość parametru rozszczepienia  $D$  obserwowana była dla geometrii idealnego

oktaedru, natomiast zarówno skrócenie jak i wydłużenie wiązań aksjalnych powodowało obniżenie tej wartości. Pokazano, że im większa jest deformacja geometrii oktaedru koordynacyjnego (wywołana głównie poprzez skrócenie lub wydłużenie wiązań aksjalnych, w mniejszym stopniu przez deformacje kątów) tym niższe są wartości  $D$ , wahające się w granicach 69,2–99,5 cm<sup>-1</sup>. Jednakże zależność ta nie jest liniowa, a badane związki można było podzielić na cztery podgrupy, dla których stwierdzono różne zależności  $(D)D_{str}$ , przedstawione na Rysunku 18.



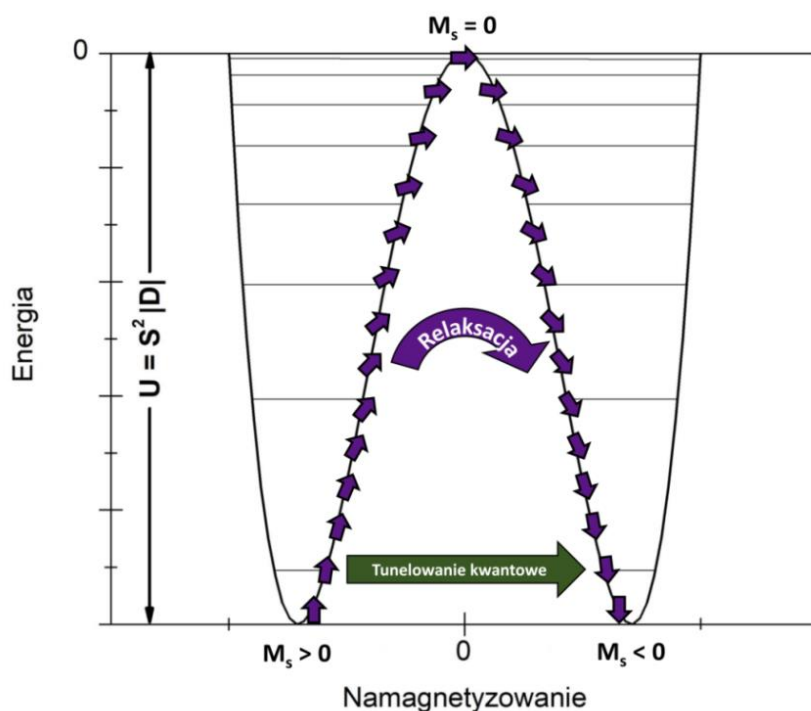
**Rysunek 18.** Struktury związków badanych pod kątem magnetyzmu oraz ich zależność  $\Delta(D_{str})$ .

Rysunek zaadaptowano z ref. <sup>169</sup> za zgodą © American Chemical Society 2011.

Z parametrem  $D$  związana jest bariera anizotropowa reorientacji magnetycznej  $U$ . Jest to bariera energetyczna, jaką pokonuje związek w czasie zmiany swojego stanu spinowego na przeciwny (Rysunek 19). Jej wartość jest – dla prostych układów – proporcjonalna do różnicy między najwyższym i najniższym z rozszczepionych poziomów energetycznych.

$$U = S^2 |D| \quad \text{dla całkowitego spinu stanu podstawowego,}$$

$$U = \left(S^2 - \frac{1}{4}\right) |D| \quad \text{dla połówkowego spinu stanu podstawowego.}$$



**Rysunek 19.** Schematyczny rysunek rozszczepienia poziomów energetycznych  $M_s$  w wyniku namagnetyzowania cząsteczki.

Parametr  $U$  jest wartością teoretyczną, natomiast rzeczywiście obserwowana w pomiarach eksperymentalnych jest efektywna bariera anizotropowa  $U_{\text{eff}}$ . Im wyższa jest wartość  $U_{\text{eff}}$  tym dłuższy jest czas relaksacji magnetycznej związku ( $\tau$ ).

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{U_{\text{eff}}/T}$$

W przypadku związków metali przejściowych wielkość anizotropii magnetycznej w dużym stopniu zależy od rodzaju jonu centralnego, ale uwarunkowana jest także otoczeniem koordynacyjnym (typem liganda, liczbą koordynacji, geometrią), jak również oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w sieci krystalicznej. Oznacza to, że właściwości magnetyczne tych układów mogą być w dużym stopniu modyfikowane. Na szczególną uwagę w tym zakresie zasługują badania wysokospinowych związków Co(II). Zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej potwierdzono w związkach kobaltu(II) o liczbach koordynacyjnych od 2 do 8, a najczęściej występującymi są związki sześć- oraz cztero-koordynacyjne, rzadziej pięciokoordynacyjne. Przykłady sześć-, pięcio- oraz cztero-koordynacyjnych związków Co(II) z trójkleszczowymi ligandami N-donorowymi, w tym pochodnymi 2,2';6',2''-terpirydyny, które są atrakcyjne z punktu widzenia magnetyzmu molekularnego zawarto w Tabelach 7–9.

**Tabela 7.** Sześciokoordynacyjne związki Co(II) z N,N,N-donorowymi ligandami trójkleszczowymi – własności strukturalne i magnetyczne.

Związek	Co–N <sub>centralne</sub> /Co–N <sub>boczne</sub> (Å)	S <sub>OC-6</sub> /S <sub>TPR-6</sub>	μ <sub>eff</sub> / temp.	własności magnetyczne	lit.
<b>[Co(N<sup>c</sup>N<sup>c</sup>N<sup>c</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> o chromoforze CoN<sub>6</sub></b>					
[Co(terpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	2,022 2,022/ 2,141 2,141 2,141	<b>3,755</b> / 11,996	–	spin-crossover	170,171
[Co(terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,012(4) 2,003(4)/ 2,151(3) 2,147(4) 2,141(3) 2,153(3)	<b>3,617</b> / 11,206	–	spin-crossover T <sub>1/2</sub> = 270(2) K	172
[Co(O=terpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,993(4) 1,995(4)/ 2,153(5) 2,143(6) 2,105(6) 2,122(5)	<b>3,417</b> / 11,227	–	spin-crossover T <sub>1/2</sub> = 172,4 K	173
[Co(O=terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,952(4) 1,949(4)/ 2,159(5) 2,148(4) 2,087(5) 2,090(4)	<b>3,119</b> / 11,643	–	spin-crossover T <sub>1/2</sub> = 152 K	174
[Co(O=terpy) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (odmiana polimorficzna 1)	1,991(13) 2,005(15)/ 2,151(13) 2,146(14) 2,120(14) 2,165(14)	<b>3,405</b> / 11,812	–	spin-crossover	175
[Co(O=terpy) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (odmiana polimorficzna 2)	2,018(8) 2,011(6) 2,151(7) 2,118(8) 2,148(7) 2,151(7)	<b>3,787</b> / 10,843	–	odwrotny spin-crossover T <sub>c</sub> ↓ = 156 K T <sub>c</sub> ↑ = 188 K 2 pętle histerezy: ΔT <sub>1</sub> = 32,9 K, ΔT <sub>2</sub> = 10 K	
[Co(CH <sub>3</sub> O-terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,928(2) 1,903(2)/ 2,142(2) 2,121(2) 2,052(3) 2,045(3)	<b>2,467</b> / 12,342	–	2-stopniowy spin-crossover T <sub>1/2(S1)</sub> = 163 K T <sub>1/2(S2)</sub> = 231 K	176
[Co(CH <sub>3</sub> O-terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,0527 2,0527/ 2,182 2,152 2,182 2,152	<b>4,534</b> / 8,384	–	spin-crossover T <sub>1/2</sub> ↓ = 256 K T <sub>1/2</sub> ↑ = 309 K pętla histerezy ΔT = 53 K	
[Co(OH-C12-terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,904(3) 1,872(3)/ 2,108(3) 2,109(3) 2,034(3) 2,038(3)	<b>2,210</b> / 12,051	–	spin-crossover T <sub>1/2</sub> ↓ = 348 K T <sub>1/2</sub> ↑ = 308 K pętla histerezy ΔT = 40 K	177
[Co(OH-C14-terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,900(3) 1,912(3)/ 2,064(3) 2,090(3) 2,113(4) 2,106(4)	<b>2,586</b> / 11,021	–	odwrotny spin-crossover T <sub>1/2</sub> ↓ = 214 K T <sub>1/2</sub> ↑ = 231 K pętla histerezy ΔT = 17 K	
[Co(C14-terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	2,150(4) 2,033(4)/ 2,143(4) 2,166(4) 2,020(4) 2,122(5)	<b>3,921</b> / 10,369	–	2-stopniowy odwrotny spin-crossover T <sub>1</sub> = 50 K 1: brak pętli histerezy T <sub>2</sub> ↓ = 184 K T <sub>2</sub> ↑ = 206 K 2: pętla histerezy ΔT = 22 K	178

Związek	Co-N <sub>centralne</sub> / Co-N <sub>boczne</sub> (Å)	S <sub>OC-6</sub> / S <sub>TPR-6</sub>	μ <sub>eff</sub> / temp.	własności magnetyczne	lit.
[Co(C10-terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2CH <sub>3</sub> OH	2,025 2,025/ 2,053 2,142 2,053 2,142	<b>4,110</b> / 9,389	2,32 μ <sub>B</sub> / 2K (5T)	$ D  = 47,5 \text{ cm}^{-1}$ $U_{\text{eff}} = 13,8(9) \text{ K}$ $\tau_0 = [1,1(4)] \times 10^{-5} \text{ s}$	179– 181
[Co(C16-terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	1,981(4) 2,007(4)/ 2,103(4) 2,105(4) 2,152(4) 2,164(4)	<b>3,504</b> / 11,052	1,94 μ <sub>B</sub> / 2K (5T)	$ D  = 41,1 \text{ cm}^{-1}$ $U_{\text{eff}} = 12,9(3) \text{ K}$ $\tau_0 = [1,1(2)] \times 10^{-5} \text{ s}$ spin-crossover $T_{1/2\downarrow} = 217 \text{ K}$ $T_{1/2\uparrow} = 260 \text{ K}$ pętla histerezy ΔT = 43 K	
[Co(3,4,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -terpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN· <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	1.9310(17) 1.8671(18)/ 2.1467(15) 2.1601(16) 2.006(2) 1.990(2)	<b>2,497</b> / 11,399	–	spin-crossover	182
[Co(Fc-terpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2CH <sub>3</sub> CN	1,877(3) 1,918(3)/ 2,023(3) 2,020(3) 2,128(3) 2,138(3)	<b>2,517</b> / 10,722	3,29 μ <sub>B</sub> / 340K 1,74 μ <sub>B</sub> / 5K	spin-crossover	183
[Co(4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy) <sub>2</sub> ](dpas) <sub>2</sub> ·DMF·2H <sub>2</sub> O	2,040(8) 2,051(8)/ 2,135(5) 2,140(6) 2,160(6) 2,178(6)	<b>4,415</b> / 8,900	–	spin-crossover $T_{1/2} = 125 \text{ K}$	184
[Co(4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy) <sub>2</sub> ](dpas) <sub>2</sub> ·DMF	2,041(5) 2,043(6)/ 2,142(4) 2,138(5) 2,147(4) 2,182(5)	<b>4,670</b> / 9,201	–	$D = -75,1(8) \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,35(1) \text{ cm}^{-1}$ $U_{\text{eff}} = 34,1 \text{ K}$ $\tau_0 = 2,1 \times 10^{-7} \text{ s}$	
Co(pyr-terpy) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,012(3) 2,029(3)/ 2,135(3) 2,174(3) 2,141(3) 2,138(3)	<b>4,476</b> / 9,100	–	$D = -53,6 \text{ cm}^{-1}$ $E = +5,53 \text{ cm}^{-1}$ $U_{\text{eff}} = 6,8 \text{ cm}^{-1}$ $\tau_0 = 3,1 \times 10^{-5} \text{ s}$	185
[Co(4-py-terpy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·2CH <sub>3</sub> OH	2,010 2,023/ 2,132 2,132 2,125 2,125	<b>3,571</b> / 11,816	–	spin-crossover $T_{1/2\uparrow} = 191 \text{ K}$ $T_{1/2\downarrow} = 182 \text{ K}$ pętla histerezy ΔT = 9 K	186
[Co(4-py-dppy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	1,927(3) 1,870(3)/ 2,139(4) 2,153(4) 1,993(3) 1,999(4)	<b>2,390</b> / 11,767	3,40 μ <sub>B</sub> / 375K 1,74 μ <sub>B</sub> / 4K	spin-crossover $T_{1/2} = 298 \text{ K}$	187
[Co(dtripy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3CH <sub>3</sub> CN	1,864(4) 1,932(4)/ 1,953(4) 1,944(5) 1,94(3) 2,143(4)	<b>2,283</b> / 11,383	1,16 μ <sub>B</sub> / 1,9K	spin-crossover	188
[Co(dtripy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3CH <sub>3</sub> CN	1,865(4) 1,926(4)/ 1,976(3) 1,962(3) 2,181(3) 2,123(4)	<b>2,399</b> / 11,769	0,77 μ <sub>B</sub> / 1,9K	spin-crossover	



Związek	Co-N <sub>centralne</sub> / Co-N <sub>boczne</sub> (Å)	S <sub>OC-θ</sub> / S <sub>TPR-6</sub>	μ <sub>eff</sub> / temp.	własności magnetyczne	lit.	
[Co(btazpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	2,058(2) 2,047(2)/ 2,156(3) 2,128(3) 2,139(3) 2,144(3)	5,931/ 6,238	—	C = 2,465 emu×K×mol <sup>-1</sup> θ = -0,48 K	189	
inne 6-koordynacyjne połączenia Co(II) zawierające ligand typu (N <sup>∧</sup> N <sup>∧</sup> N)						
Związek	chromofor	Co-N <sub>centralne</sub> / Co-N <sub>boczne</sub> (Å)	S <sub>OC-θ</sub> / S <sub>TPR-6</sub>	μ <sub>eff</sub> / temp.	własności magnetyczne	lit.
[Co(oda)(az-terpy)]	CoN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,040(6)/ 2,152(5) 2,137(6)	4,023/ 10,138	—	D = -7,44 cm <sup>-1</sup> U <sub>eff</sub> = 4,2 K τ <sub>0</sub> = 2,5×10 <sup>-5</sup> s	190
[CoCl(bisimpy)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	CoN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	2,138(3)/ 2,209(3) 2,167(3)	2,449/ 12,373	—	U <sub>eff</sub> = +58,6 K τ <sub>0</sub> = 2,58×10 <sup>-16</sup> s	191
[Co(bzimpy)(NCS) <sub>2</sub> (DMF)]·2DMF	CoN <sub>5</sub> O	2,111(2)/ 2,166(3) 2,164(3)	1,395/ 13,483	2,22 μ <sub>B</sub> / 2,5K (9T)	D = +69,5 cm <sup>-1</sup> E/D = 0,12 U <sub>eff</sub> = 53,2 K τ <sub>0</sub> = 8,59×10 <sup>-9</sup> s <sup>-1</sup>	192

W Tabelach 7–9, odchylenia od idealnych geometrii (płaskiego kwadratu SP-4 i tetraedru T-4 dla związków czterokoordynacyjnych, oktetu OC-6 i pryzmatu trygonalnego TPR-6 związków sześciokoordynacyjnych oraz bipiramidy trygonalnej TBPY-5 i piramidy tetragonalnej SPY-5 związków pięciokoordynacyjnych) określono wykorzystując metodę CShM (ang. *Continuous Shape Measurements*). Metoda ta, wykorzystana w programie komputerowym SHAPE<sup>193–195</sup>, oblicza parametr odkształcenia geometrii badanej ( $Q$ ) od geometrii idealnej ( $P$ ) wg wzoru:

$$S(Q, P) = \min \left[ \frac{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_i - \vec{p}_i|^2}{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_i - \vec{q}_0|^2} \right] \cdot 100$$

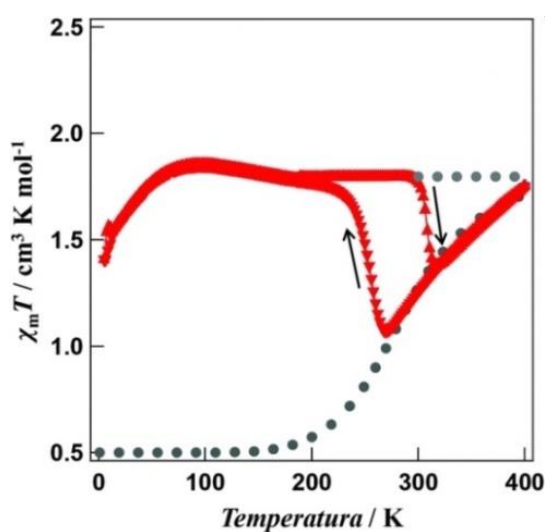
gdzie  $\vec{q}_i$  oraz  $\vec{p}_i$  to zbiór  $N$  wektorów reprezentujących koordynaty geometrii badanej i referencyjnej, natomiast  $\vec{q}_0$  to środek geometryczny struktury  $Q$ . Im niższy parametr  $S(Q, P)$ , tym badana struktura jest bliższa strukturze idealnej. Program SHAPE posiada w swojej pamięci 22 geometrie referencyjne dla wielościanów o liczbach wierzchołków od 4 do 8.

Najdłuższy czas relaksacji magnetycznej w grupie sześciokoordynacyjnych połączeń, wynoszący  $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-5}$  s, zaobserwowano dla [Co(oda)(az-terpy)]. Interesującym jest również, że wśród oktaedrycznych kompleksów kobaltu(II) z ligandami trójkleszczowymi obserwowane są ujemne wartości  $D$  (od -7,44 do -75,1 cm<sup>-1</sup>), chociaż jak podkreślano powyżej, sześciokoordynacyjne związki Co(II) w zdecydowanej większości wykazują dodatnie wartości parametru  $D$ .

Związki koordynacyjne kobaltu(II), w szczególności połączenia typu [Co(N<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>N)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> których przykłady również zawarto w Tabeli 7, mogą wykazywać zjawisko przejścia spinowego pomiędzy stanami nisko- i wysokospinowym (ang. *Spin-Crossover*, SCO). Jest to

zmiana spinu jonu centralnego z  $S = 3/2$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ , wysokospinowy) na  $S = 1/2$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ , niskospinowy). Przejście może zachodzić pod wpływem różnych bodźców zewnętrznych, w tym zmiany temperatury, ciśnienia lub pod działaniem światła. Zjawisko przejścia spinowego bada się przy użyciu metod magnetycznych, rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz metodami spektroskopowymi. Kompleksy wysokospinowe charakteryzują się wzrostem długości wiązań metal–ligand względem związków niskospinowych (dla związków kobaltu(II) różnica długości wiązań wynosi około 0,1 Å). Ponadto następuje deformacja geometrii oktaedrycznej, a dokładniej silniejsze wydłużanie się wiązań aksjalnych aniżeli wiązań ekwatorialnych przy przejściu ze stanu niskospinowego do wysokospinowego.

Wartości podatności magnetycznej dla stanu niskospinowego związków Co(II) wahają się w okolicach  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , podczas gdy dla związków wysokospinowych są to wartości rzędu  $1,9\text{--}3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Często te układy wykazują pętlę histerezy – ich podatność magnetyczna różni się w zależności od tego, czy próbkę poddaje się ogrzewaniu czy ochładzaniu. Rozpiętość pętli histerezy waha się od około 9 K dla  $[\text{Co}(\text{4-py-terpy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  do 53 K dla  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{O-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$  (Rysunek 20).



**Rysunek 20.** Zależność  $\chi_m T$  od temperatury oraz pętla histerezy związku  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{O-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ . Znakami „▲” oznaczono proces ogrzewania, natomiast znakami „▼” proces chłodzenia. Szarymi kółkami oznaczono teoretycznie obliczone wartości dla dwóch faz związku, zakładając brak przemiany strukturalnej. Rysunek zaadaptowano z ref. <sup>176</sup> za zgodą © Royal Society of Chemistry 2015.

Czterokoordynacyjne związki kompleksowe kobaltu(II) z trójkleszczowymi ligandami typu 2,2':6',2''-terpirydyny nie są znane, co łatwo wyjaśnić w oparciu o fakt, że płaska struktura 2,2':6',2''-terpirydyny i jej analogów „wymusza” powstawanie płaskokwadratowej geometrii kompleksów o L.K. = 4, a ta nie jest preferowana przez jony kobaltu(II)<sup>196</sup>. W literaturze opisane są jedynie właściwości magneto-strukturalne czterokoordynacyjnych

związków kobaltu(II) z trójkleszczowymi ligandami „skorpionowymi”, w przypadku których ułożenie pierścieni pozwala na tetraedryczną geometrię wokół centrum koordynacji (Tabela 8).

**Tabela 8.** Czterokoordynacyjne związki Co(II) z ligandami trójkleszczowymi.

Związek	Co–N (Å)	Co–L (Å)	$S_{SP-4}/S_{T-4}$	$\tau_4/\tau'_4$	własności magnetyczne	lit.
<b>[Co(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>)L]</b>						
[Co(NCS)(Tp <sup><i>t</i>Bu,CH<sub>3</sub></sup> )]	2,018(2) 2,003(2) 2,023(2)	1,915(2)	32,913/ <b>1,288</b>	0,83/0,83	$D = +2,69(1) \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,15 \text{ cm}^{-1}$	197
[Co(NCS)(Tp <sup><i>t</i>Bu,thio</sup> )]	2,018(2) 2,019(2) 2,022(2)	1,916(2)	33,512/ <b>1,431</b>	0,82/0,82	$D = +3,34(1) \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,49(1) \text{ cm}^{-1}$	
[Co(NCO)(Tp <sup><i>t</i>Bu,H</sup> )]	2,037 2,031 2,024	1,906	33,075/ <b>1,405</b>	0,82/0,81	$D = +5,98(2) \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,17(2) \text{ cm}^{-1}$	
[Co(NCO)(Tp <sup><i>t</i>Bu,CH<sub>3</sub></sup> )]	2,026 2,031 2,011	1,916	32,823/ <b>1,370</b>	0,82/0,81	$D = +5,37(2) \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,43(3) \text{ cm}^{-1}$	
[CoN <sub>3</sub> (Tp <sup><i>t</i>Bu,H</sup> )]	2,035 2,035 2,032	1,919	33,011/ <b>1,472</b>	0,80/0,80	$D = +7,457(2) \text{ cm}^{-1}$ $E = +1,575(3) \text{ cm}^{-1}$	
[CoN <sub>3</sub> (Tp <sup><i>t</i>Bu,CH<sub>3</sub></sup> )]	2,030 2,031 2,039	1,920	32,969/ <b>1,440</b>	0,81/0,81	$D = +6,32(2) \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,48(4) \text{ cm}^{-1}$	
[CoCl(Tp <sup><i>t</i>Bu,H</sup> )]	2,044 2,044 2,027	2,215	32,868/ <b>2,222</b>	0,82/0,81	$D = +10,88(1) \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,21(6) \text{ cm}^{-1}$	
[CoCl(Tp <sup><i>t</i>Bu,CH<sub>3</sub></sup> )]	2,029 2,029 2,029	2,220	34,255/ <b>2,303</b>	0,83/0,83	$D = +11,52(2) \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,141(1) \text{ cm}^{-1}$	
[CoCl(ttget)](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	2,034(1) 1,993(1) 2,015(2)	2,2621(5)	31,561/ <b>2,714</b>	0,79/0,77	$D = +12,7 \text{ cm}^{-1}$ $E = +1,2 \text{ cm}^{-1}$ $U_{\text{eff}} = 24 \text{ cm}^{-1}$ $\tau_0 = 1,9 \times 10^{-10} \text{ s}$	198

Pięciokoordynacyjne związki kobaltu(II), podobnie jak i omawiane wcześniej pięciokoordynacyjne związki miedzi(II), są bardzo zróżnicowane pod względem strukturalnym. Przykłady związków typu [CoCl<sub>2</sub>(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>)] wykazujących relaksację magnetyczną przedstawiono w Tabeli 9, a do ilościowego opisu odchylenia ich geometrii od struktur idealnych wykorzystano zarówno parametr Adisona ( $\tau_5$ ), który dla idealnej piramidy kwadratowej jest równy zero, a idealnej bipiramidy trygonalnej – 1, jak i również parametr  $S(Q,P)$ <sup>193–195</sup>.

Analiza danych magneto-strukturalnych zawartych w Tabeli 9 pozwala zauważyć, że ujemne wartości  $D$  wykazują wyłącznie związki o geometrii bliższej piramidzie kwadratowej ( $S_{SPY-5}$ ).

**Tabela 9.** Własności strukturalne i magnetyczne wybranych pięciokoordynacyjnych związków kobaltu(II).

Związek	Co– N <sub>centralne</sub> / Co–N <sub>boczne</sub> (Å)	Co–Cl (Å)	Co...Co (Å)	$\tau_5$	$S_{TBPY-5}/$ $S_{SPY-5}$	$\mu_{\text{eff}}$ / temp.	własności magnetyczne	lit.
[CoCl <sub>2</sub> (N <sup>^</sup> N <sup>^</sup> N <sup>^</sup> )]								
[CoCl <sub>2</sub> (terpy)]	2,074(3)/ 2,142(3) 2,161(3)	2,291(1) 2,325(1)	5,876	0,05	5,474/ <b>1,675</b>	–	Relaksacja szybka $U_{\text{eff}} = 28 \text{ K}$ $\tau_0 = 1,07 \times 10^{-6} \text{ s}$ Relaksacja wolna $U_{\text{eff}} = 4 \text{ K}$ $\tau_0 = 7,44 \times 10^{-2} \text{ s}$	199
[CoCl <sub>2</sub> (6-(iPr <sub>2</sub> Ph)- NHCH-terpy)]	2,030(1)/ 2,151(2) 2,194(1)	2,2631(8) 2,2733(7)	7,158	0,51	<b>2,051</b> / 4,208	4,3 $\mu_B$ / r.t.	–	200
[CoCl <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> - terpy)]	2,079(2)/ 2,135(2) 2,123(2)	2,3306(7) 2,2771(7)	4,545	0,23	6,050/ <b>1,654</b>	–	$D = -22,2 \text{ cm}^{-1}$ $E = +3,53 \text{ cm}^{-1}$	185
[CoCl <sub>2</sub> (bzimpy)] ·DMF	2,135(2)/ 2,136(2) 2,143(2)	2,2824(6) 2,3284(6)	7,119	0,02	5,041/ <b>1,694</b>	3,52 $\mu_B$ / 1,9K 4,63 $\mu_B$ / r.t.	$D/hc = +61,9 \text{ cm}^{-1}$ $E = 0,0$	167
							$D/hc = +73,4 \text{ cm}^{-1}$ $E/hc = +3,3 \text{ cm}^{-1}$	201
							$D = +58,4 \text{ cm}^{-1}$ $(U/k_B) = 37,3 \text{ K}$ $\tau_0 = 4,7(13) \times 10^{-8} \text{ s}$	202, 203
[CoCl <sub>2</sub> (bzimpy)] ·CH <sub>3</sub> OH	2,131(1)/ 2,144(2) 2,125(1)	2,3649(7) 2,2856(5)	6,359	0,27	6,089/ <b>1,735</b>	–	$D = +14,9 \text{ cm}^{-1}$ $E = 0,0$ $U_{\text{eff}} = 19,6 \text{ K}$ $\tau_0 = 5,8 \times 10^{-5} \text{ s}$	204
[CoCl <sub>2</sub> (tBz-bzimpy)]	2,105(2)/ 2,106(2) 2,123(2)	2,3079(8) 2,2649(8),	8,876	0,46	<b>1,988</b> / 4,869	–	$D = +26,0 \text{ cm}^{-1}$ $E/D = 0,333$ $U_{\text{eff}} = 18,9 \text{ K}$ $\tau_0 = 2,3 \times 10^{-7} \text{ s}$	205
[CoCl <sub>2</sub> (bcpp)]	2,092(2)/ 2,142(2) 2,137(2)	2,2764(7) 2,2726(7)	7,001	0,42	<b>2,150</b> / 3,418	–	$D = +64,68 \text{ cm}^{-1}$ $E = +0,50 \text{ cm}^{-1}$ $(U_{\text{eff}}/k_B) = 11,2 \text{ K}$ $\tau_0 = 8,6 \times 10^{-6} \text{ s}$	206
[CoCl <sub>2</sub> (I-pyrpy)]	2,070(4)/ 2,175(3) 2,203(3)	2,273(1) 2,265(1)	6,354	0,15	3,809/ <b>2,263</b>	4,7 $\mu_B$ / r.t. 3,4 $\mu_B$ / 2K	$D/hc = +71,7 \text{ cm}^{-1}$ $E = 0,0$ $2D = 143 \text{ cm}^{-1}$	167
[CoCl <sub>2</sub> (C5-C≡C- pyrpy)]	2,070(1)/ 2,132(1) 2,179(1)	2,920(5) 2,2616(4)	5,662	0,01	5,174/ <b>1,902</b>	5,18 $\mu_B$ / r.t.	$D/hc = +151 \text{ cm}^{-1}$ $E/hc = +11,6 \text{ cm}^{-1}$ Relaksacja szybka $U_{\text{eff}} = 9,2 \text{ K}$ $\tau_0 = 3,12 \times 10^{-7} \text{ s}$ Relaksacja wolna $U_{\text{eff}} = 0,9 \text{ K}$ $\tau_0 = 0,27 \times 10^{-7} \text{ s}$	207
[CoCl <sub>2</sub> (C8-C≡C- pyrpy)]	2,066(5)/ 2,130(5) 2,154(5)	2,269(2) 2,285(2)	7,663	0,35	<b>2,832</b> / 3,462	–	$D/hc = +70,1 \text{ cm}^{-1}$	208
[CoCl <sub>2</sub> (C10-C≡C- pyrpy)]	2,061(2)/ 2,156(3) 2,147(2)	2,2783(8) 2,2752(9)	7,615	0,41	<b>2,668</b> / 4,101	–	$D/hc = +46,8 \text{ cm}^{-1}$ $2D = 98 \text{ cm}^{-1}$	167
[CoCl <sub>2</sub> (C12-C≡C- pyrpy)]	2,085(7)/ 2,135(7) 2,137(9)	2,329(3) 2,263(2)	4,515	0,19	6,946/ <b>1,876</b>	–	$D/hc = +87,5 \text{ cm}^{-1}$	208
[CoCl <sub>2</sub> (PydcPh <sup>Me3</sup> )]	2,056(1)/ 2,318(2) 2,300(2)	2,2478(6) 2,2472(7)	8,364	0,38	<b>2,644</b> / 3,665	~4,9 $\mu_B$ / r.t. ~3,5 $\mu_B$ / 2K	$D/hc = +45,7 \text{ cm}^{-1}$ $E/D = 0,24$	209
[CoCl <sub>2</sub> (PydcPh <sup>Me2</sup> )]	2,042(3)/ 2,252(3) 2,302(3)	2,252(1) 2,226(1)	7,787	0,31	<b>2,918</b> / 3,275	~4,9 $\mu_B$ / r.t. ~3,5 $\mu_B$ / 2K	$D/hc = +38,4 \text{ cm}^{-1}$ $E/D = 0,31$	
[CoCl <sub>2</sub> (PydcPh <sup>Me2</sup> Cl)]	2,066(2)/ 2,247(2) 2,282(2)	2,2591(7) 2,2209(8)	8,108	0,22	3,249/ <b>2,561</b>	~4,9 $\mu_B$ / r.t. ~3,5 $\mu_B$ / 2K	$D/hc = -43,9 \text{ cm}^{-1}$ $E/D = 0,26$	
[CoCl <sub>2</sub> (PydcPh <sup>Pr2</sup> )]	2,056(1)/ 2,318(2) 2,300(2)	2,2478(6) 2,2472(7)	8,829	0,09	6,133/ <b>1,838</b>	~4,9 $\mu_B$ / r.t. ~3,5 $\mu_B$ / 2K	$D/hc = -41,3 \text{ cm}^{-1}$ $E/D = 0,0$ $U_{\text{eff}} = 22,8 \text{ K}$ $\tau_0 = 5,3 \times 10^{-9} \text{ s}$	

Szczegółowe badania w tym zakresie były prowadzone dla serii związków  $[\text{CoCl}_2(\text{PydcPh}^X)]$ , gdzie zmiana podstawników X powodowała zmianę geometrii cząsteczki z zaburzonej bipiramidy trygonalnej do zaburzonej piramidy kwadratowej. Tylko związki o geometrii piramidy kwadratowej wykazywały ujemne  $D^{209}$ . Na uwagę zasługuje również wpływ cząsteczek rozpuszczalnika obecnych w sieci krystalicznej na geometrię wielościanu koordynacyjnego i właściwości magnetyczne związku. Dobrze to obrazuje analiza danych magneto-strukturalnych dla  $[\text{CoCl}_2(\text{bzimpy})] \cdot \text{DMF}$  i  $[\text{CoCl}_2(\text{bzimpy})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Przy zamianie rozpuszczalnika z DMF na metanol parametr  $\tau_5$  zmienia się z 0,02 do 0,27, a dodatkowo obniżają się wartości  $D$  (z +58,4 do +14,9  $\text{cm}^{-1}$ ) i  $U_{\text{eff}}$  (z 37,3 do 19,6 K) oraz wydłuża czas relaksacji (z  $4,7 \times 10^{-8}$  do  $5,8 \times 10^{-5}$  s).

**Tabela 10.** Bifunkcjonalne związki typu  $[\text{Co}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})_2][\text{CoX}_4]$ .

Związek *	Co-N <sub>centralne</sub> / Co-N <sub>boczne</sub> (Å) **		Co-X <sub>4</sub> koord (Å)	S <sub>OC-6</sub>	S <sub>T-4</sub>	μ <sub>eff</sub> / temp.	własności magnetyczne	lit.
[Co(N <sup>^</sup> N <sup>^</sup> N <sup>^</sup> ) <sub>2</sub> ][CoX <sub>4</sub> ]								
[Co(4-tolyl-terpy) <sub>2</sub> ] [Co(NCS) <sub>4</sub> ] ·H <sub>2</sub> O	1,897(2) 1,927(2)/ 2,040(3) 2,045(3) 2,131(3) 2,122(3)		1,936(4) 1,951(3) 1,948(4) 1,927(4)	2,803	0,073	–	stopniowy spin- crossover C = 2,81 cm <sup>3</sup> ·K·mol <sup>-1</sup> θ = -0,12 K	210
[Co(4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy) <sub>2</sub> ] [Co(NCS) <sub>4</sub> ] ·2CH <sub>3</sub> CN	1,897(3) 1,904(3)/ 2,058(3) 2,063(3) 2,112(3) 2,080(3)		1,982(4) 1,969(4) 1,953(4) 1,972(4)	2,660	0,199	3,28 μ <sub>B</sub> /2K 3,16 μ <sub>B</sub> /3K 2,89 μ <sub>B</sub> /5K	stopniowy spin-crossover D = 7,55 cm <sup>-1</sup> E = 0,01 cm <sup>-1</sup> U <sub>eff</sub> = 11,6 K τ <sub>0</sub> = 1,2·10 <sup>-5</sup> s	211
[Co <sup>I</sup> (terpy) <sub>2</sub> ][Co <sup>-1</sup> (CO) <sub>4</sub> ]	2,005(1) 2,001(1)/ 2,130(1) 2,129(1) 2,131(1) 2,128(1)		1,769(2) 1,764(2) 1,771(2) 1,771(2)	3,903	0,129	2,8 μ <sub>B</sub> / 50–300 K	D  = 5,7 cm <sup>-1</sup>	212
[Co(bzimpy) <sub>2</sub> ][Co(NCS) <sub>4</sub> ] ·4DMF	2,090(3) 2,091(3)/ 2,175(3) 2,177(3) 2,139(3) 2,162(3)		1,955(7) 1,99(8) 1,946(4) 1,942(3)	4,718	1,560	5,38 μ <sub>B</sub> / 3K (7 T)	D = 39,0 cm <sup>-1</sup> E/D = 0,09	192
[Co(tppz) <sub>2</sub> ][Co(NCS) <sub>4</sub> ]	1,869(2) 1,927(2)/ 1,984(3) 1,992(3) 2,126(2) 2,124(2)		1,958(5) 1,960(4) 1,957(4) 1,953(4)	2,307	0,102	–	D  = 3,80(2) cm <sup>-1</sup> E <sub>a</sub> = 11,7 cm <sup>-1</sup> τ <sub>0</sub> = 2,2·10 <sup>-9</sup> s	213
[Co(tppz) <sub>2</sub> ][Co(NCO) <sub>4</sub> ]	1,877(3) 1,922(3)/ 2,011(3) 1,997(3) 2,123(3) 2,102(3)		1,970(7) 1,999(6) 1,946(5) 1,952(6)	2,206	0,184	–	D  = 4,30(3) cm <sup>-1</sup> E <sub>a</sub> = 12,0 cm <sup>-1</sup> τ <sub>0</sub> = 1,5·10 <sup>-9</sup> s	
[Co(dtap) <sub>2</sub> ][Co(NCS) <sub>4</sub> ]	1,863(2) 1,93(2)/ 1,955(2) 1,964(2) 2,118(2) 2,184(2)		1,953(3) 1,944(3) 1,953(3) 1,968(3)	2,877	0,270	3,89 μ <sub>B</sub> / 1,9K	–	188
[Co <sup>III</sup> (bpcam) <sub>2</sub> ] [Co(NCS) <sub>4</sub> ] ·DMSO·H <sub>2</sub> O	1,888(5) 1,908(5)/ 1,929(7) 1,943(8) 1,947(5) 1,942(5)	1,903(5) 1,897(5)/ 1,921(8) 1,956(7) 1,931(5) 1,927(5)	1,945(8) 1,94(1) 1,97(1) 1,93(2)	1,085 1,016	0,242	–	D  = 34,7 cm <sup>-1</sup> θ = -0,35 K	214

\* Jeśli nie zaznaczono inaczej, atom kobaltu jest na stopniu utlenienia II ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ).

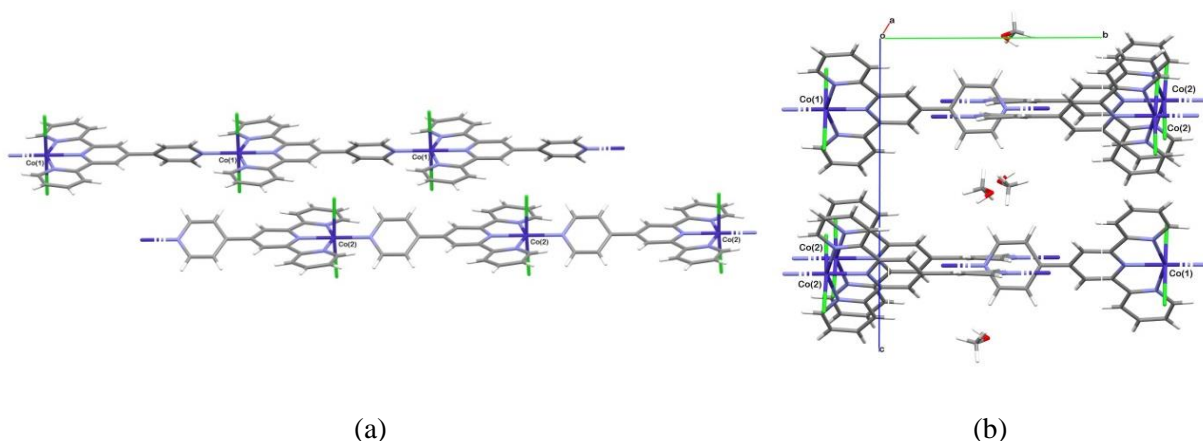
\*\* Dla związków zawierających w komórce elementarnej dwie krystalograficznie odmienne cząsteczki danego jonu, wartości długości wiązań podano dla obu.

Ciekawą grupą połączeń są związki typu  $[\text{Co}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^{2+}[\text{CoX}_4]^{2-}$  (Tabela 10), często łączące w sobie cechy SIM (magnesu pojedynczego jonu) oraz SCO (przejścia spinowego *spin-crossover*). Bifunkcjonalność spowodowana jest występowaniem dwóch centrów metalicznych o różnych właściwościach: sześciokoordynacyjny jon kobaltu(II) warunkuje szybką bądź stopniową przemianę spinu wraz ze zmianą temperatury, natomiast czteroordynacyjny jon  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  pozwala otrzymać niskie wartości parametru  $D$  ze względu na rozszczepienie w zerowym polu (ZFS) podstawowego stanu  $^4\text{A}_{2g}^{213}$ . Dane zawarte w Tabeli 10 doskonale ilustrują zależność pomiędzy wartością rozszczepienia  $D$  a odkształceniem geometrii jonu  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{X}_4]^{2-}$  od idealnego tetraedru:

	$[\text{Co}(\text{tppz})_2]$ $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	<	$[\text{Co}(\text{tppz})_2]$ $[\text{Co}(\text{NCO})_4]$	<	$[\text{Co}(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})_2]$ $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	<	$[\text{Co}(\text{bpcam})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	<	$[\text{Co}(\text{bzimpy})_2]$ $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$
$S_{T-4}$ :	0,102	<	0,184	<	0,199	<	0,242	<	1,56
$ D $ :	3,80	<	4,30	<	7,55	<	34,7	<	39,0

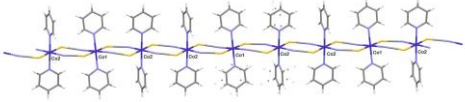
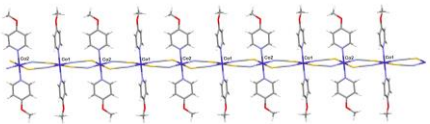
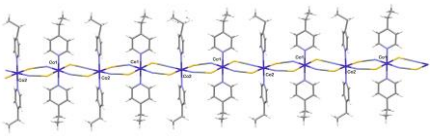
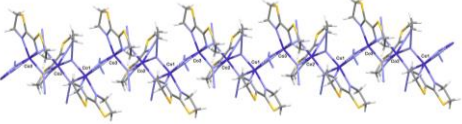
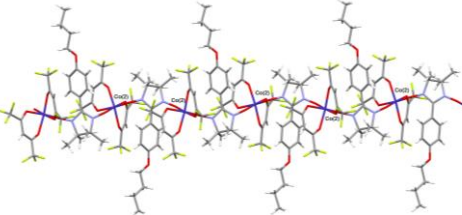
Związki o najwyższych odkształceniach geometrii tetraedrycznej mają najwyższe wartości parametru  $D$ , natomiast odkształcenie geometrii 6-koordynacyjnego jonu kompleksowego wydaje się nie mieć większego wpływu na te wartości.

W oparciu o jony kobaltu(II) charakteryzujące się znaczną anizotropią magnetyczną oraz ligandy mostkowe otrzymywać można polimery koordynacyjne będące związkami stanowiącymi nanomagnesy łańcuchowe (ang. *Single Chain Magnets*, SCM), gdzie oddziaływanie magnetyczne zachodzić może wyłącznie wzdłuż jednego kierunku, a w pozostałych kierunkach łańcuchy są od siebie izolowane. Wymagane jest użycie odpowiedniego liganda mostkowego, który będzie posiadał dwa centra koordynacji wymuszające powstawanie układów liniowych oraz będzie posiadał zdolność do przenoszenia oddziaływań magnetycznych wzdłuż jednego kierunku i izolowania od siebie kolejnych centrów metalicznych<sup>215</sup>. Często są to mostki azydkowe, tiocyjanianowe i karboksylowe, a sferę koordynacji jonów Co(II) dopełniają jedno- i dwukleszczowe ligandy obojętne (Tabela 11)<sup>215,216</sup>. Tego typu połączenia kobaltu(II) z udziałem pochodnych 2,2':6',2''-terpirydiny w sferze koordynacji nie są znane w literaturze. Jedyne znany z literatury jednowymiarowy polimer koordynacyjny kobaltu(II) z pochodną 2,2':6',2''-terpirydiny –  $[\text{CoCl}_2(3\text{-py-terpy})]_n \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$  (Rysunek 21) – wykazuje zjawisko przejścia spinowego i nie posiada cech nanomagnesu łańcuchowego<sup>217</sup>.

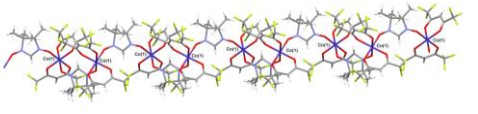
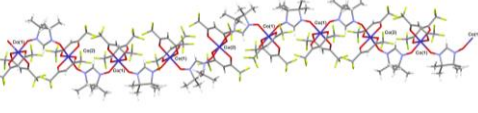
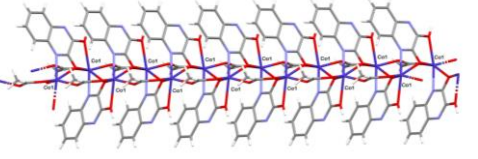
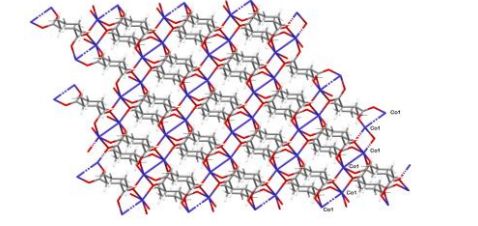
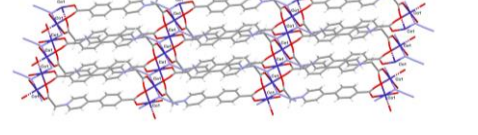
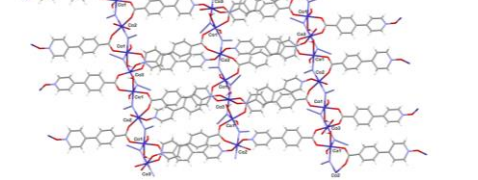
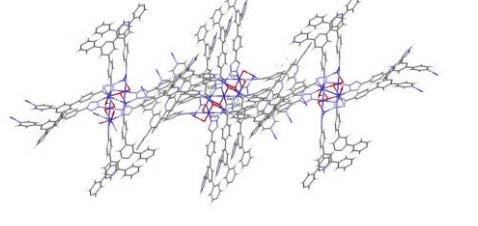


**Rysunek 21.** Struktura polimeru koordynacyjnego  $[\text{CoCl}_2(\text{pyterpy})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (a) i upakowanie w komórce elementarnej (b).

**Tabela 11.** Przykładowe związki Co(II) wykazujące właściwości *Single Chain Magnet*.

Związek	Co...Co wewnątrz łańcucha (Å)	Co...Co pomiędzy łańcuchami (Å)	$\mu_{\text{eff}}$ / temp.	własności magnetyczne	lit.
Struktury 1D					
 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{py})_2]_n$	5,626 5,640	8,582	$5,65 \mu_{\text{B}}$	$C = 3,98 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\theta = -2,73 \text{ K}$	218
 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-CH}_3\text{O-py})_2]_n$	5,596	8,242	—	długie łańcuchy: $\Delta_{\text{t1}} = 44,9(5) \text{ K}$ krótkie łańcuchy: $\Delta_{\text{t2}} = 26,0(7) \text{ K}$	219
 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{-py})_2]_n$	5,623(1) 5,659(1)	8,319(1)	$5,23 \mu_{\text{B}}$	$\Delta_{\text{r}} \sim 45 \text{ K}$ $\tau_0 = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ s}$	220
 $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{bt})]$	3,334(1) 3,344(1) 3,636(2)	8,541(1)	—	$C = 3,095(8) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ $\theta = +35,9(2) \text{ K}$ $\Delta E/k_{\text{B}} = 94(2) \text{ K}$ $\tau_0 = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$	221
 $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{bpnn})]_n$	7,4659(4) 7,4301(4)	10,3764(7)	—	$E_{\text{a}}/k_{\text{B}} = 350(6) \text{ K}$ $\tau_0 = 6,8 \cdot 10^{-13} \text{ s}$	222



Związek	Co...Co wewnątrz łańcucha (Å)	Co...Co pomiędzy łańcuchami (Å)	$\mu_{\text{eff}}$ / temp.	własności magnetyczne	lit.
 $\alpha\text{-[Co(hfac)}_2\text{(hnn)]}_n$	6,8677(8)	9,0448(9)	–	$\Delta/k_B = 193 \text{ K}$ $\tau_0 = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ s}$	223
 $\beta\text{-[Co(hfac)}_2\text{(hnn)]}_n$	6,4408(8) 6,616(1)	9,428(1)	–	$\Delta/k_B = 71 \text{ K}$ $\tau_0 = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ s}$	
 $\text{[Co(Hdhq)(OAc)]}_n$	4,2363(9) 4,867(1)	8,602(2)	–	$C = 2,96 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ $\theta = -65,88 \text{ K}$ $\Delta E = 39 \text{ K}$ $\tau_0 = 3,3 \times 10^{-10} \text{ s}$	224
Struktury 2D					
 $\text{[Co(trans-1,2-chdcH}_2\text{)]}_n$	2,912(1) 3,269(1)	5,484(1)	$4,10 \mu_B$ / 2–15K	$C = 2,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ $\theta = 15,87 \text{ K}$ wysoka temperatura: $\Delta\tau_1/k_B = 80,9 \text{ K}$ $\tau_0 = 5,59 \times 10^{-8}$ niska temperatura: $\Delta\tau_2/k_B = 50,2 \text{ K}$ $\tau_0 = 5,19 \cdot 10^{-11}$	225
 $\text{[Co(N}_3\text{)(campyb)]}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,659(1)	7,754(1)	–	$C = 2,97 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\theta = 50,0 \text{ K}$ $\Delta\tau = 49,2 \text{ K}$ $\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$	226
 $\text{[Co(N}_3\text{)(H}_2\text{O)(4,4-opybz)]}_n$	3,778(4) 3,704(5)	5,975(6)	–	$C = 3,50 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\theta = 11,8 \text{ K}$ $\tau_0 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ $\Delta\tau = 32,0 \text{ K}$	227
 $\text{[Co}_3\text{(OH)}_2\text{(H}_2\text{O)}_2\text{(tet-C}_6\text{H}_4\text{-tpy)]}_n$	3,079(2) 4,010(1)	16,446(5)	–	$C = 8,8 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\theta = -38,5 \text{ K}$ $\Delta\tau_1/k_B = 180,7 \text{ K}$ $\tau_0 = 8,3 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ $\Delta\tau_2/k_B = 75,7 \text{ K}$ $\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$	228

Podsumowując, zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej zostało potwierdzone w szeregu związków Co(II), w tym zawierających pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny. Do końca 2020 roku, w literaturze przedmiotu brak było doniesień na temat badań magneto-strukturalnych związków Co(II) z 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyną lub 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyną i ich pochodnymi.

Należy jednak podkreślić, że projektowanie i synteza nowych związków Co(II) wykazujących zjawisko powolnej relaksacji pozostaje w dalszym ciągu jednym z ważniejszych wyzwań współczesnej chemii koordynacyjnej. Wynika to z faktu, że ostateczną strukturę związków koordynacyjnych, jedno- jak i wielordzeniowych, warunkuje szereg zmiennych mających wpływ na geometrię wokół centrum metalicznego oraz rodzaj i siłę wiązań kowalencyjnych i oddziaływań niekowalencyjnych. Nawet subtelna modyfikacja strukturalna liganda organicznego lub przeciwjonu, czy nawet warunków syntezy, może mieć znaczący wpływ na anizotropię magnetyczną jonu Co(II) i wynikające z jej obecności właściwości magnetyczne związku.

***CZĘŚĆ***  
***DOŚWIADCZALNA***

## 5. Cel i zakres pracy

Badania prowadzone w trakcie realizacji niniejszej pracy dotyczyły koordynacyjnych związków platyny(II), złota(III), miedzi(II), kobaltu(II) oraz renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny (*terpy*), 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny (*dtpy*) oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (*dppy*). Nadrzędnym celem badań było zaprojektowanie nowych związków koordynacyjnych o właściwościach luminescencyjnych, biologicznych, katalitycznych lub magnetycznych warunkujących ich potencjalne zastosowania, jak również określenie możliwości kształtowania funkcjonalnych parametrów tych związków poprzez modyfikacje strukturalne liganda triiminowego. Chociaż związki metali przejściowych na bazie 2,2':6',2''-terpirydyny mają długą historię – od czasu pierwszego otrzymania tego liganda w czystej postaci minęło niemal 100 lat – to jednak dopiero opracowanie jednoetapowej i wydajnej metody syntezy Kröhnke'go otworzyło szersze możliwości do projektowania na ich bazie atrakcyjnych materiałów, jak również stworzyło możliwość prowadzenia systematycznych badań w tym zakresie. Dodatkowo, jest to metoda syntezy pozwalająca na łatwą zamianę zewnętrznych pirydyn 2,2':6',2''-terpirydyny na inne heterocykliczne pierścienie. Zamieniając w reakcji kondensacji 2-acetylopirydynę na 2-acetylotiazol lub 2-acetylopirazynę otrzymuje się nowe typy ligandów: 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynę oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynę, a badania w zakresie ich właściwości jako ligandów w chemii koordynacyjnej należą do pionierskich.

Zakres prowadzonych prac badawczych był bardzo szeroki i obejmował następujące etapy:

- Opracowanie optymalnych (zapewniających wysoką wydajność i czystość produktu) warunków syntezy i krystalizacji związków koordynacyjnych Pt(II), Au(III), Cu(II), Re(I) i Co(II) z pochodnymi *terpy*, *dtpy* i *dppy*, koordynującymi do jonu metalu w sposób dwu- lub trójkleszczowy.
- Określenie struktury molekularnej i krystalicznej otrzymanych związków na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej, w tym: wyznaczenie geometrii sfery koordynacji jonu centralnego, sposobu koordynacji liganda triiminowego, długości wiązań i wartości kątów wokół centrum metalu, kąta dwusiecznego pomiędzy płaszczyzną podstawnika a rdzeniem liganda triiminowego (*terpy*, *dtpy*, lub *dppy*), jak również przeprowadzenie analizy oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych (wiązania wodorowe, oddziaływania z pierścieniami typu  $\pi\cdots\pi$ -stacking i  $X-Y\cdots\pi$ ).

- Potwierdzenie struktury molekularnej przy pomocy badań spektroskopowych HRMS,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, oraz widm FT-IR.
- Określenie potencjału antynowotworowego związków platyny(II), złota(III) i miedzi(II), w szczególności badania trwałości tych układów w środowisku fizjologicznym, ich aktywności cytotoksycznej *in vitro*, mechanizmu wywoływanej śmierci komórkowej oraz sposobu i siły oddziaływania z DNA.
- Zbadanie własności katalitycznych związków miedzi(II) w reakcjach utleniania alkanów i alkoholi przy pomocy nadtlenu wodoru lub wodoronadtlenku *tert*-butylu wraz z wyznaczeniem mechanizmu reakcji katalitycznej.
- Określenie parametrów optycznych związków platyny(II), złota(III) i renu(I) w zakresie spektroskopii absorpcyjnej oraz emisyjnej, w szczególności wyznaczenie energii i intensywności pasm absorpcyjnych, energii emisji związków w roztworach o różnej polarności, w ciele stałym (w postaci proszku lub naniesionych jako cienka warstwa na podłożu szklanym), w matrycy niskotemperaturowej, wydajności kwantowej luminescencji oraz czasów życia stanów wzbudzonych.
- Wyznaczenie dla związków renu(I) dynamiki procesów fotofizycznych następujących po wzbudzeniu cząsteczek na bazie wyników badań spektroskopowych, w tym ultraszybkiej absorpcji przejściowej.
- Badania magnetyczne związków koordynacyjnych kobaltu(II) w stałym i zmiennym polu magnetycznym w celu sprawdzenia, czy otrzymane układy wykazują cechy magnetyków molekularnych.
- Korelacja wyników badań strukturalnych z wynikami badań biologicznych, katalitycznych, spektroskopowych i magnetycznych dla poszczególnych grup związków, celem wyznaczenia zależności struktura–właściwości, tak by projektowanie kolejnych związków w danej grupie prowadziło do poprawy pożądanych parametrów fizykochemicznych.

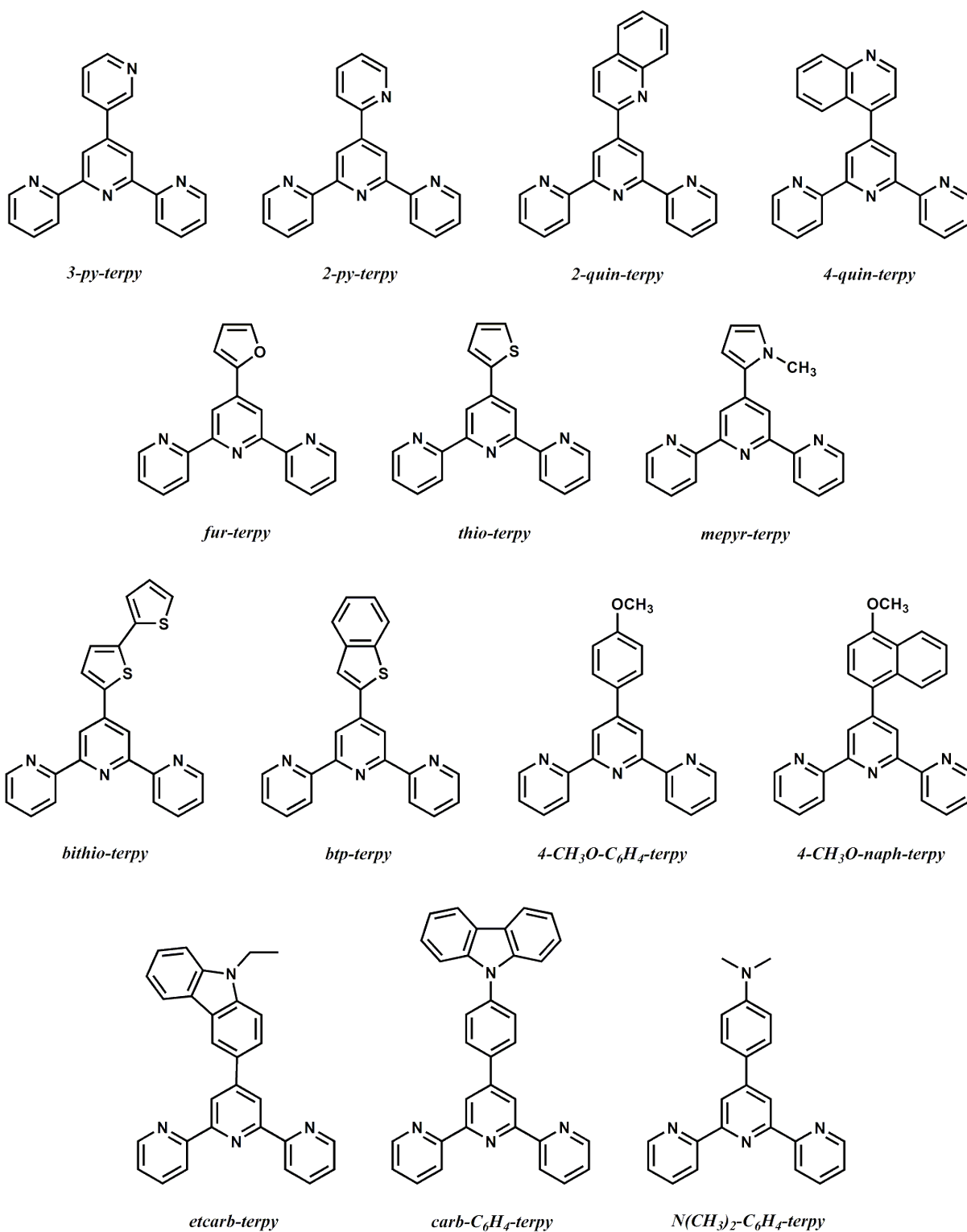
## 6. Synteza oraz metodyka badań

Wszystkie sole metali stosowane w syntezach związków koordynacyjnych są dostępne komercyjnie i używane były bez dodatkowego oczyszczania. Syntezy prowadzono w rozpuszczalnikach analitycznej czystości, natomiast do badań spektroskopowych i elektrochemicznych wykorzystywano rozpuszczalniki o czystości spektroskopowej lub chromatograficznej. Bufor PBS, ct-DNA, bromek etydyny, L-glutation, askorbinian sodu oraz 2,2':6',2''-terpirydyna zostały zakupione z Sigma Aldrich.

### 6.1 Tridentne ligandy N-donorowe

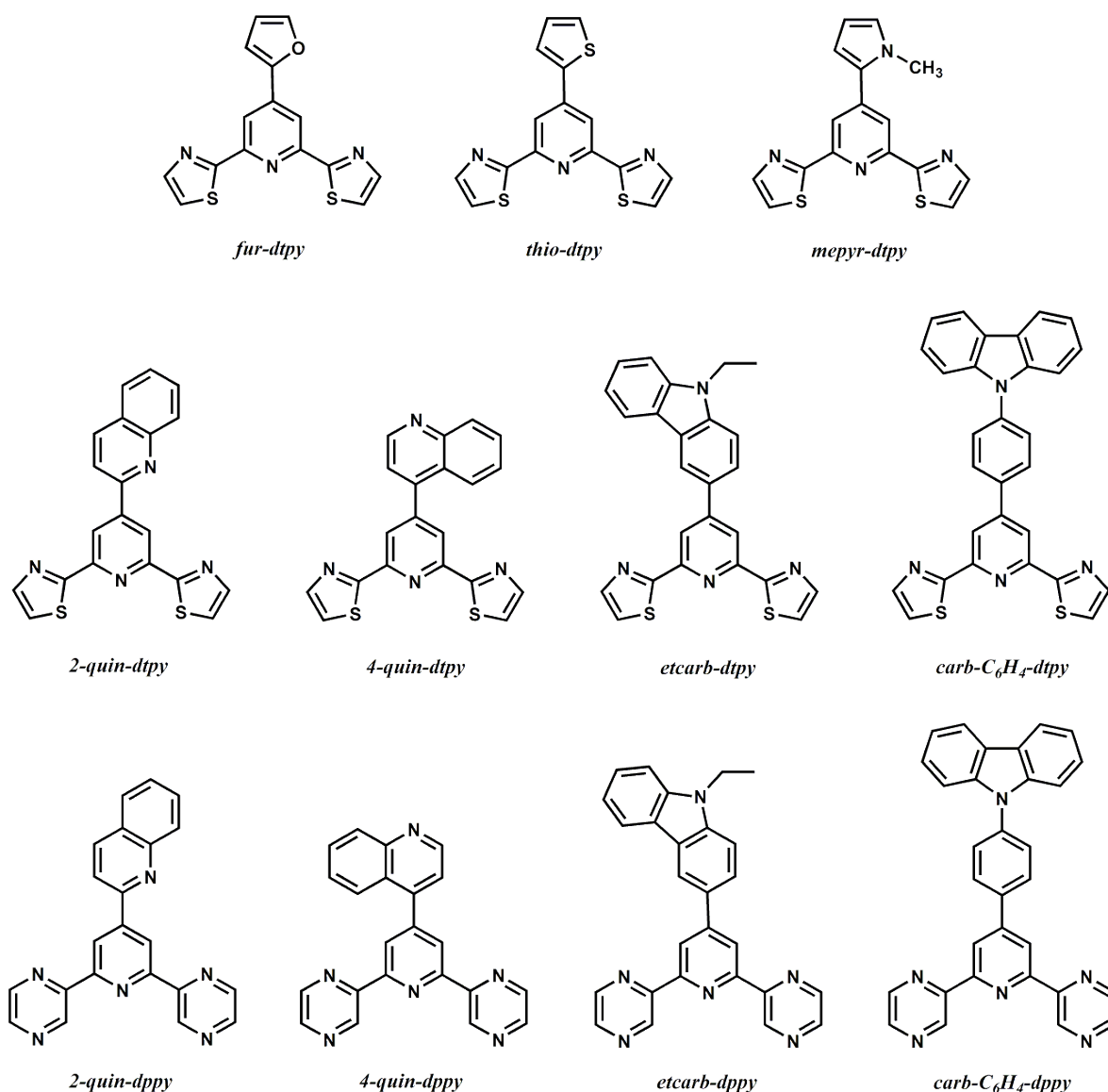
Pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny (*terpy*), 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny (*dtpy*) lub 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (*dppy*) zostały otrzymane w zespole prof. Stanisława Krompca przez dr Agatę Szłapę-Kulę oraz dr Sławomira Kulę. Ich wzory strukturalne wraz oznaczeniami skrótowymi przedstawiono na Rysunkach 22–23.

Do syntezy wszystkich ligandów została wykorzystana metoda Kröhnke'go oparta na reakcji kondensacji 2-acetylopirydyny (4'-*R-terpy*), 2-acetylotiazolu (4-*R-dtpy*) lub 2-acetylopirazyny (4-*R-dppy*) z R-podstawionym aromatycznym aldehydem w obecności zasady potasowej i amoniaku jako donora azotu, szczegółowo opisana w Rozdziale 2. Doboru podstawnika R i rdzenia triiminowego (*terpy*, *dtpy* lub *dppy*) dokonywano kierując się dążeniem do otrzymania związków koordynacyjnych metali przejściowych o atrakcyjnych właściwościach biologicznych, katalitycznych, magnetycznych oraz luminescencyjnych. Ich wybór zależał od rodzaju jonu metalu oraz potencjalnych zastosowań projektowanych kompleksów. Celowość wyboru podstawnika i rdzenia liganda zostanie szczegółowo omówiona w Rozdziałach 8 i 10.



**Rysunek 22.** Wzory i użyte w pracy skróty nazw wykorzystanych ligandów pochodnych 2,2':6',2''-terpyridyny.





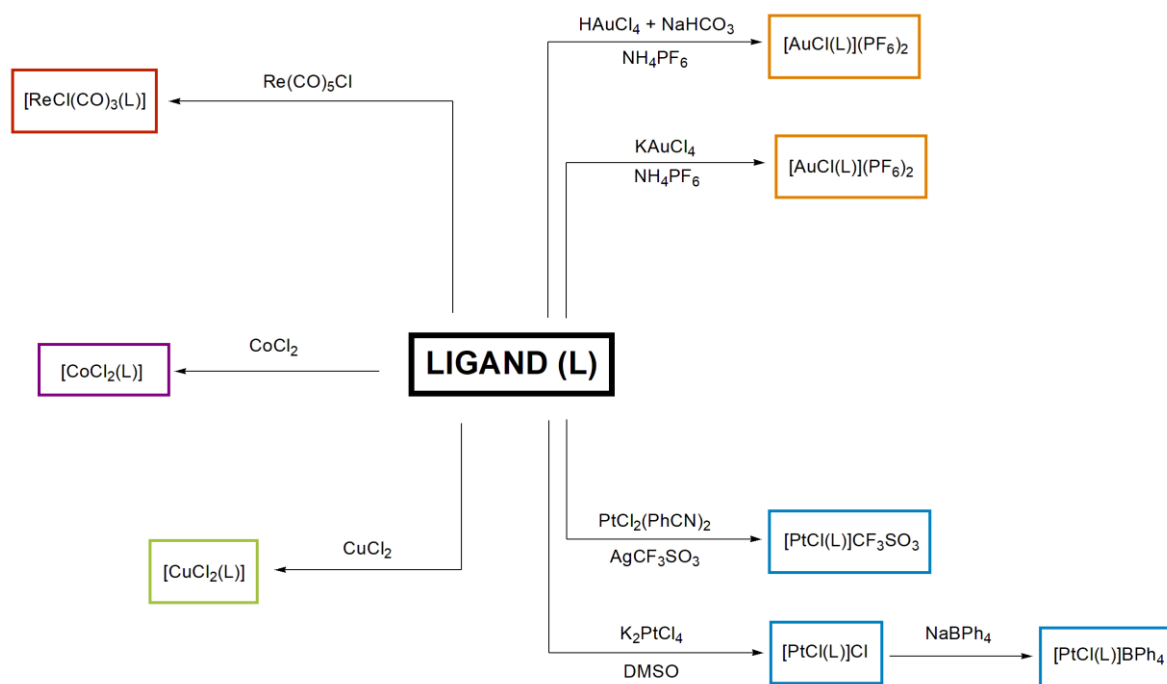
**Rysunek 23.** Wzory i użyte w pracy skróty nazw wykorzystanych ligandów pochodnych 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny i 2,6-di(pirazin-2-ylo)pirydyny.

## 6.2 Metody syntezy związków koordynacyjnych

Strategię syntezy związków koordynacyjnych Cu(II), Pt(II), Au(III), Co(II) i Re(I) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny, 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny lub 2,6-di(pirazin-2-ylo)pirydyny przedstawiono schematycznie na Rysunku 24.

Synteza związków platyny(II) była prowadzona przy użyciu dwóch prekursorów  $K_2PtCl_4$  oraz  $[PtCl_2(PhCN)_2]$ . Wykorzystując  $K_2PtCl_4$  otrzymano kompleksy o ogólnym wzorze  $[PtCl(L)]X$ , gdzie  $X = Cl^-$  lub  $BPh_4^-$ . W metodzie tej  $K_2PtCl_4$  poddawano reakcji z DMSO otrzymując  $[PtCl_2(DMSO)_2]$ , który *in situ* reagował z ligandem terpirydynowym dając  $[PtCl(L)]Cl$ . Dodatek  $NaBPh_4$  pozwalał na podstawienie anionu chlorkowego jonem tetrafenyloboranowym i otrzymanie związków  $[PtCl(L)]BPh_4$ . Z zastosowaniem prekursora

$[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ , kompleksy Pt(II) z ligandami terpirydynowymi otrzymywano zgodnie ze zmodyfikowaną metodą Dhary<sup>229</sup>. W pierwszym etapie prowadzono reakcję  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  z  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ . Następnie, po odsączeniu osadu  $\text{AgCl}$  dodawano roztwór odpowiedniego liganda terpirydynowego i prowadzono solwatotermalną reakcję w reaktorach teflonowych. W efekcie otrzymywano związki platyny(II) w formie soli typu  $[\text{PtCl}(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  z anionem trifluorometanosulfonowym jako przeciwjonem.

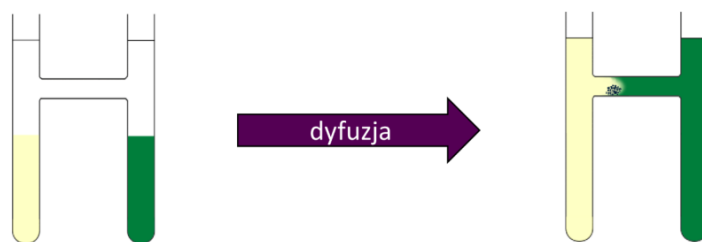


**Rysunek 24.** Metody syntezy poszczególnych związków koordynacyjnych.

Związki złota(III) były otrzymywane w reakcji  $\text{HAuCl}_4$  lub  $\text{KAuCl}_4$  z odpowiednim ligandem terpirydynowym w obecności  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . W przypadku syntezy z użyciem kwasu chlorozłotowego(III) szczególne znaczenie miało utrzymanie właściwego pH mieszaniny reakcyjnej. Zgodnie z badaniami Hollisa<sup>230</sup> wartość pH mieszaniny reakcyjnej powinna być utrzymywana w zakresie 3–5. W tym celu do roztworu reakcyjnego dodawano nasyconego wodnego roztworu  $\text{NaHCO}_3$  aż do otrzymania wartości pH w żądanym zakresie.

Związki miedzi(II) otrzymano w bezpośredniej reakcji soli metalu i wybranego liganda, przy czym otrzymanie niektórych z nich w postaci monokrystalicznej wymagało zastosowania metody powolnej dyfuzji substratów z wykorzystaniem próbki bądź H-rurki szklanej. Metoda ta pozwala na uzyskanie dobrze wykształconych monokryształów. W jednym ramieniu H-rurki umieszcza się roztwór liganda, zaś w drugim ramieniu – metanolowy roztwór chlorku miedzi(II), po czym oba ramiona uzupełnia się rozpuszczalnikiem (Rysunek 25). Synteza zachodzi w obszarze zetknięcia się ze sobą

roztworów. W przypadku wykorzystania probówki zamiast H-rurki, roztwory nawarstwiają się jeden na drugi, dodatkowo rozdzielając je warstwą rozpuszczalnika w celu wydłużenia drogi dyfuzji.



**Rysunek 25.** Metoda powolnej dyfuzji substratów przy pomocy H-rurki szklanej.

Związki kobaltu(II) otrzymano w bezpośredniej reakcji soli metalu i wybranego liganda, zaś karbonylowe połączenia renu(I) otrzymywane były metodą solwatotermalną w reakcji substytucji grup karbonylowych w  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$  ligandem triiminowym. Szczegółowo metody syntezy zastosowane do otrzymania danego typu związków przedstawiłam w poniższych podrozdziałach.

### 6.2.1 Związki platyny(II)

**$[\text{PtCl}(\text{L})]\text{Cl}$  (Pt1 i Pt2):**  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (0,21 g, 0,5 mmol) dodano do DMSO ( $30 \text{ cm}^3$ ) w  $50^\circ\text{C}$  i mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia się substratu. Następnie wkroplono 0,5 mmol odpowiedniego liganda L rozpuszczonego w DMSO ( $30 \text{ cm}^3$ ), po czym mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 15 godzin. Otrzymany roztwór odparowano uzyskując osad, który następnie poddano rekryształizacji z acetonitrylu i otrzymano kryształy odpowiednie do badań strukturalnych.

**$[\text{PtCl}(\text{L})]\text{BPh}_4$  (Pt3):**  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (0,21 g, 0,5 mmol) dodano do DMSO ( $30 \text{ cm}^3$ ) w  $50^\circ\text{C}$  i mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia się substratu. Następnie wkroplono 0,5 mmol odpowiedniego liganda L rozpuszczonego w DMSO ( $30 \text{ cm}^3$ ), po czym mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 15 godzin. Po tym czasie do roztworu reakcyjnego wprowadzono 1 mmol (0,34 g)  $\text{NaBPh}_4$  w wodno-metanolowym (1:1 v/v) roztworze ( $10 \text{ cm}^3$ ). Wytrącony osad odsączono, rozpuszczono w acetonitrylu i rekryształizowano metodą dyfuzji par eteru dietylowego w celu otrzymania kryształów odpowiednich do pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.

**$[\text{PtCl}(\text{L})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (Pt4–Pt7):**  $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  (0,24 g, 0,5 mmol) zmieszano z  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (0,13 g, 0,5 mmol) w acetonitrylu ( $40 \text{ cm}^3$ ). Mieszaninę następnie ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciemności przez 16 godzin. Powstały osad  $\text{AgCl}$  odsączono, a do przesączu

dodano 0,5 mmol odpowiedniego liganda L w acetonitrylu ( $20\text{ cm}^3$ ). Mieszaninę umieszczono w teflonowym reaktorze solwotermalnym, który poddano ogrzewaniu w piecu przez 24 godziny w temperaturze  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a następnie powolnemu ochłodzeniu do temperatury pokojowej przez kolejne 24 godziny. Monokryształy do pomiarów dyfraktometrycznych otrzymano bezpośrednio z mieszaniny reakcyjnej.

### 6.2.2 Związki złota(III)

**[AuCl(L)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Au1–Au3):** H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (0,196 g; 0,5 mmol) wraz z odpowiednim ligandem L (0,5 mmol) rozpuszczono w mieszaninie metanolu i wody (4:1 v/v,  $30\text{ cm}^3$ ). Następnie do mieszaniny dodawano nasyconego wodnego roztworu NaHCO<sub>3</sub> aż do osiągnięcia pH = 3,0–3,5. Otrzymany roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Następnie, po dodaniu wodnego roztworu NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (1 mmol,  $10\text{ cm}^3$ ) kontynuowano ogrzewanie przez kolejne 2 godziny. Mieszaninę reakcyjną przesączono i pozostawiono do powolnego odparowania. Otrzymany mikrokryształiczny osad rekrytalizowano z acetonitrylu w celu uzyskania monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenowskich.

**[AuCl(L)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Au4–Au7):** KAuCl<sub>4</sub> (0,19 g, 0,5 mmol) wraz z odpowiednim ligandem L (0,5 mmol) rozpuszczono w mieszaninie metanolu i wody (4:1 v/v,  $30\text{ cm}^3$ ) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Następnie, po dodaniu wodnego roztworu NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (1 mmol,  $10\text{ cm}^3$ ) kontynuowano ogrzewanie przez kolejne 2 godziny. Mieszaninę reakcyjną przesączono i pozostawiono do powolnego odparowania. Otrzymany mikrokryształiczny osad rekrytalizowano z acetonitrylu w celu uzyskania monokryształów.

### 6.2.3 Związki miedzi(II)

**[CuCl<sub>2</sub>(L)] (Cu1–Cu7 oraz Cu9–Cu15):** CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,17 g, 1 mmol) rozpuszczono w metanolu ( $10\text{ cm}^3$ ) i wkraplano do gorącego roztworu odpowiedniego liganda L (1 mmol) w metanolu ( $30\text{ cm}^3$ ). Powstałą mieszaninę mieszano przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, następnie przesączono i pozostawiono do swobodnego odparowania. Kryształy odpowiednie do badań dyfraktometrycznych dla związków z ligandami 2,2':6',2''-terpirydynowymi i 2,6-di(tiazol-2-yl)pirydynowymi otrzymano bezpośrednio z mieszaniny poreakcyjnej bądź poprzez rekrytalizację powstałego osadu w metanolu lub acetonitrylu. Natomiast w celu uzyskania monokryształów związków z ligandami 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydynowymi (**Cu14** i **Cu15**), syntezę prowadzono także przy użyciu metody powolnej dyfuzji w H-rurkach szklanych. W jednym ramieniu H-rurki umieszczano

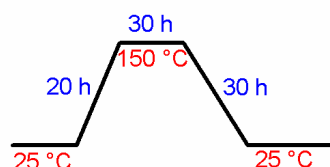
metanolowy roztwór  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,06 g; 0,5 mmol;  $1 \text{ cm}^3$ ), a w drugim odpowiedni ligand L (0,5 mmol) rozpuszczony w mieszaninie metanolu i chlorku metylenu (1:1 v/v,  $1 \text{ cm}^3$ ). Oba ramiona H-rurki uzupełniano metanolem. Wytworzone po upływie około dwóch tygodni w jednym z ramion H-rurki kryształy poddano badaniom dyfrakcyjnym.

**[CuCl(L)](PF<sub>6</sub>) (Cu8):** Płasko-kwadratowy związek miedzi(II) również został otrzymany dwiema metodami: poprzez bezpośrednie zmieszanie substratów oraz przy użyciu metody powolnej dyfuzji w probówce. Metoda I: Do gorącego, metanolowego roztworu liganda 2-quin-terpy (0,4 g; 1 mmol,  $30 \text{ cm}^3$ ) wkrapiano mieszaninę  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,17 g; 1 mmol) i  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0,16 g; 1 mmol) w metanolu ( $20 \text{ cm}^3$ ). Powstały roztwór mieszano przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, w trakcie czego wytrącił się zielony osad, który następnie przesączono i rekrytalizowano z acetonitrylu otrzymując formę drobnokrystaliczną. Metoda II: Roztwór liganda 2-quin-terpy (0,04 g; 0,1 mmol) rozpuszczono w  $2 \text{ cm}^3$  mieszaniny  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1 v/v), wkroplono do probówki szklanej i ostrożnie nawarstwiono nań  $2 \text{ cm}^3$  mieszaniny czystych rozpuszczalników  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Następnie nawarstwiono mieszaninę  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,02 g; 0,1 mmol) i  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0,04 g; 0,25 mmol) w metanolu ( $3 \text{ cm}^3$ ). Probówkę szczelnie zamknięto i pozostawiono na 2 tygodnie, a po tym czasie odsączono i wysuszono monokryształy odpowiednie do badań rentgenowskich.

W celu sprawdzenia czy formy proszkowe związków **Cu8**, **Cu14** i **Cu15** (otrzymane według przepisu ogólnego) i monokrystaliczne (uzyskane metodą powolnej dyfuzji) są tym samym związkiem, wykonywano analizy FT-IR, HRMS oraz PXRD dla obydwu form. W każdym przypadku analiza porównawcza tych wyników potwierdziła, że formy proszkowe i monokrystaliczne są tym samym związkiem (Rysunek S3, Aneks).

#### 6.2.4 Związki renu(I)

**[ReCl(CO)<sub>3</sub>(L)] (Re1–Re12):** Związki renu(I) otrzymywano dwoma metodami. Metoda I:  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (0,10 g, 0,27 mmol) oraz ligand L (0,27 mmol) rozpuszczano w acetonitrylu bądź toluenie (40 ml) i argonowano przez 1h. Następnie całość umieszczono w teflonowym reaktorze i reakcję prowadzono w autoklawie w piecu przeznaczonym do syntez solwotermalnych. Zastosowany w syntezach cykl pracy pieca przedstawiono na poniższym schemacie:



**Schemat 4.** Cykl pracy pieca w trakcie syntezy związków koordynacyjnych renu(I).

Reaktory ogrzewano do 150 °C przez 20 godzin, utrzymywano w temperaturze 150 °C przez 30 godzin, a następnie powoli schładzano do temperatury pokojowej w ciągu 30 godzin. W trakcie tych syntez związki  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{L})]$  otrzymywano w formie osadu bądź też w formie krystalicznej. Otrzymane osady przemywano niewielką ilością acetonitrylu, chloroformu oraz eteru dietylowego. Metoda II:  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (0,10 g, 0,27 mmol) oraz ligand L (0,27 mmol) rozpuszczano w acetonitrylu bądź toluenie (40 ml) a następnie mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w atmosferze argonu przez 8h. Otrzymany roztwór sączono i pozostawiano do powolnego odparowania. Po kilku dniach otrzymany osad odsączono i przemywano niewielką ilością acetonitrylu, chloroformu oraz eteru dietylowego.

### 6.2.5 Związki kobaltu(II)

**$[\text{CoCl}_2(\text{L})]$  (Co1-Co3):**  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,1 g, 0,42 mmol) rozpuszczono w acetonitrylu ( $15 \text{ cm}^3$ ) i dodawano powoli do liganda L (0,42 mmol) rozpuszczonego w chloroformie ( $5 \text{ cm}^3$ ) bądź w mieszaninie chloroformu i acetonitrylu (1:2 v/v,  $15 \text{ cm}^3$ ). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Powstały drobnokrystaliczny osad odsączono na gorąco, a przesącz pozostawiono do powolnego odparowania. Po kilku dniach w przesączu powstawały ciemnozielone monokryształy odpowiednie do badań strukturalnych.

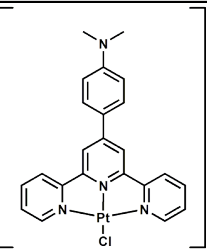
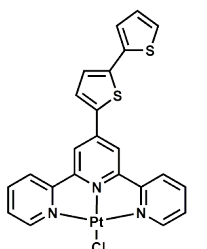
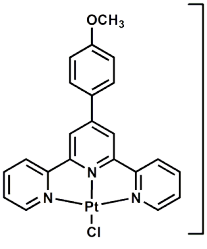
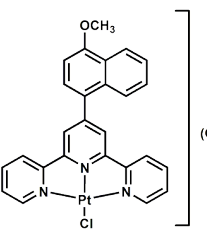
**$[\text{Co}(\text{L})_2][\text{Co}(\text{SCN})_4]$  (Co4):**  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  (0,07 g, 0,4 mmol) rozpuszczono w acetonitrylu ( $15 \text{ cm}^3$ ) i dodawano powoli do liganda L (0,4 mmol) rozpuszczonego w chloroformie ( $5 \text{ cm}^3$ ). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Powstały drobnokrystaliczny osad odsączono, a przesącz pozostawiono do powolnego odparowania. Po kilku dniach w przesączu tworzyły się ciemnozielone monokryształy odpowiednie do badań strukturalnych.

## 6.3 Charakterystyka otrzymanych związków

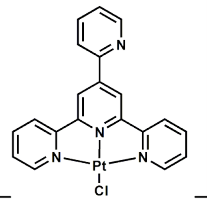
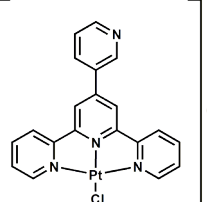
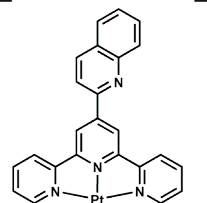
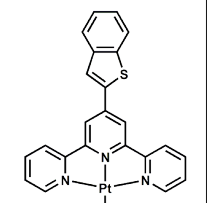
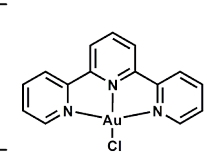
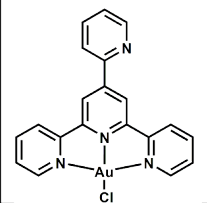
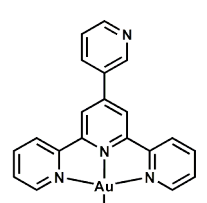
W rezultacie pracy doktorskiej otrzymałam 46 nowych związków koordynacyjnych różnych metali przejściowych z ligandami triiminowymi, w tym 8 związków platyny(II), 7 związków złota(III), 15 związków miedzi(II), 12 związków renu(I) oraz 4 związki kobaltu(II).

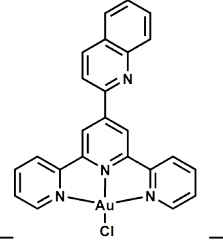
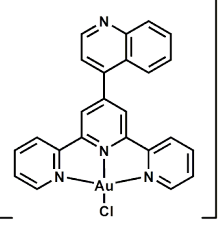
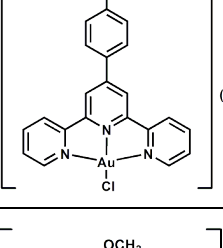
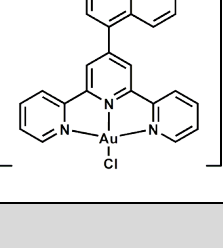
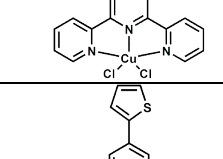
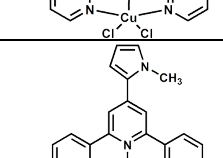
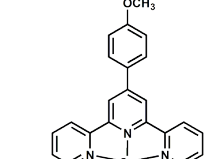

Wszystkie kompleksy Pt(II) i Au(II) są połączeniami z ligandami terpirydynowymi. Wśród związków Cu(II), osiem to kompleksy terpirydynowe, pięć to związki z pochodnymi 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny oraz dwa związki z pochodnymi 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Karbonylowe kompleksy renu(I) są zarówno związkami z ligandami będącymi pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny (3 związki), 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny (6 związków), jak i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (3 związki). Natomiast wśród otrzymanych kompleksów Co(II) występują po dwa związki z ligandami pochodnymi *terpy* oraz *dtpy*. Charakterystykę otrzymanych związków wraz z ich wzorami strukturalnymi przedstawiono w tabeli poniżej:

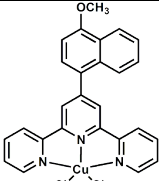
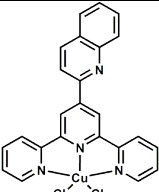
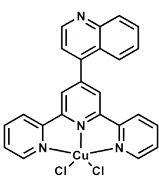
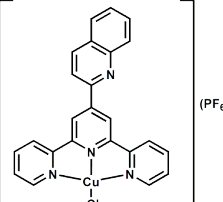
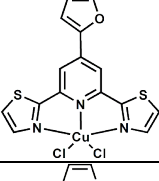
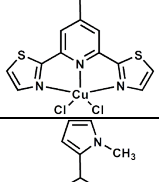
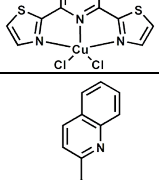
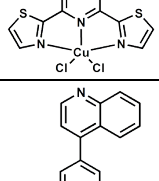
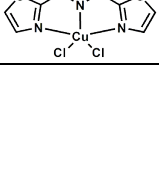
**Tabela 12.** Charakterystyka otrzymanych związków koordynacyjnych.

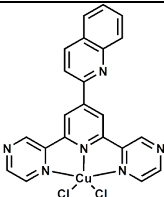
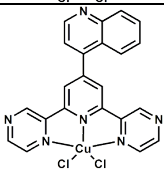
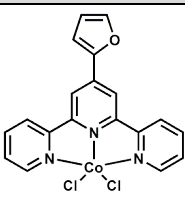
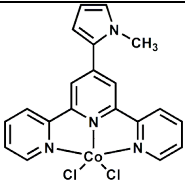
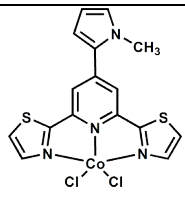
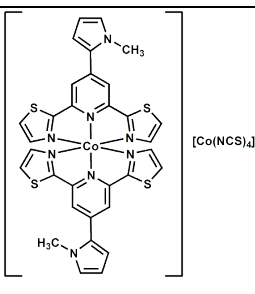
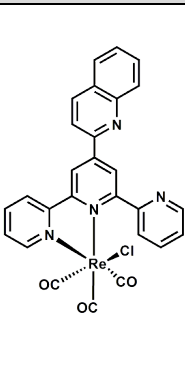
<b>ZWIĄZKI PLATYNY(II)</b>	
	<p><b>Pt1·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO·2H<sub>2</sub>O</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 63%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3404 (m), 2999 (m), 1606 (s), 1543 (w), 1511 (w), 1478 (m), 1466 (m), 1446 (s), 1420 (m), 1315 (w), 1268 (w), 1251 (m), 1225 (w), 1044 (m), 843 (w), 786 (s), 711 (m), 517 (w), 457 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 8,71 (d, <i>J</i> = 7,4 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>); 8,65 (d, <i>J</i> = 4,9 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,59 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,36 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,00 (d, <i>J</i> = 8,4 Hz, 2H, H<sup>C2</sup>); 7,77 (t, <i>J</i> = 6,0 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 6,74 (d, <i>J</i> = 8,3 Hz, 2H, H<sup>C3</sup>); 3,08 (s, 6H, H<sup>C5</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 158,26 (C<sup>A5</sup>); 153,36 (C<sup>B1</sup>); 152,46 (C<sup>C4</sup>); 151,90 (C<sup>B3</sup>); 150,77 (C<sup>A4</sup>); 142,04 (C<sup>A3</sup>); 129,18 (C<sup>C2</sup>); 128,66 (C<sup>A2</sup>); 125,74 (C<sup>A1</sup>); 120,15 (C<sup>C1</sup>); 117,90 (C<sup>B2</sup>); 111,79 (C<sup>C3</sup>); 39,63 (C<sup>C5</sup>).</p>
	<p><b>Pt2·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO·2H<sub>2</sub>O</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 66%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3422 (m), 3071 (m), 1608 (s), 1578 (m), 1553 (w), 1477 (m), 1468 (w), 1446 (s), 1421 (m), 1318 (w), 1251 (m), 1163 (w), 1059 (m), 1046 (m), 1031 (w), 867 (m), 807 (m), 778 (s), 695 (m), 631 (w), 460 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 8,76 (d, <i>J</i> = 6,5 Hz, 4H, H<sup>A1,A4</sup>); 8,66 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,42 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,22 (d, <i>J</i> = 3,4 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>); 7,86 (t, <i>J</i> = 6,5 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 7,69 (d, <i>J</i> = 4,9 Hz, 1H, H<sup>D4</sup>); 7,54 (d, <i>J</i> = 3,9 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>); 7,51 (d, <i>J</i> = 3,4 Hz, 1H, H<sup>D2</sup>); 7,20 (t, 1H, H<sup>D3</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 157,89 (C<sup>A5</sup>); 154,17 (C<sup>B1</sup>); 151,20 (C<sup>A4</sup>); 145,56 (C<sup>C1</sup>); 143,08 (C<sup>C4</sup>); 142,44 (C<sup>A3</sup>); 136,43 (C<sup>B3</sup>); 135,40 (C<sup>D1</sup>); 132,75 (C<sup>C2</sup>); 129,24 (C<sup>D3</sup>); 129,05 (C<sup>A2</sup>); 127,88 (C<sup>D4</sup>); 126,16 (C<sup>A1,D2</sup>); 126,06 (C<sup>C3</sup>); 118,57 (C<sup>B2</sup>).</p>
	<p><b>Pt3·CH<sub>3</sub>CN</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 58%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3437 (w), 2959(w), 1597 (s), 1578 (m), 1520 (m), 1479 (m), 1463 (m), 1413 (m), 1361 (w), 1309 (m), 1260 (m), 1241 (m), 1185 (m), 1032 (m), 1018 (w), 842 (m), 831 (m), 785 (m), 736 (m), 707 (m), 613 (m), 524 (w), 442 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 8,80 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,76–8,72 (m, 4H, H<sup>A1, A4</sup>); 8,44 (dt, <i>J</i> = 7,9, 0,9 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,14 (d, <i>J</i> = 8,8 Hz, 2H, H<sup>C2</sup>); 7,84 (t, <i>J</i> = 6,7 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 7,21–7,15 (m, 10H, H<sup>D2,C3</sup>); 6,92 (t, <i>J</i> = 7,4 Hz, 8H, H<sup>D3</sup>); 6,78 (t, <i>J</i> = 7,2 Hz, 4H, H<sup>D4</sup>); 3,92 (s, 3H, H<sup>C5</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 164,1 (C<sup>D1</sup>); 162,3 (C<sup>C4</sup>); 158,2 (C<sup>A5</sup>); 154,0 (C<sup>B1</sup>); 152,0 (C<sup>B3</sup>); 151,1 (C<sup>A4</sup>); 142,4 (C<sup>A3</sup>); 135,5 (C<sup>D2</sup>); 129,6 (C<sup>C2</sup>); 129,0 (C<sup>A2</sup>); 126,5 (C<sup>C1</sup>); 125,9 (C<sup>A1</sup>); 125,3 (C<sup>D3</sup>); 121,5 (C<sup>D4</sup>); 120,0 (C<sup>B2</sup>); 114,9 (C<sup>C3</sup>); 55,7 (C<sup>C5</sup>).</p>
	<p><b>Pt4</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 68%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3503 (w), 3071 (w), 1608 (m), 1575 (s), 1514 (m), 1479 (m), 1458 (m), 1432 (w), 1418 (m), 1390 (w), 1372 (w), 1354 (m), 1324 (m), 1268 (s), 1232 (s), 1160 (s), 1099 (m), 1083 (m), 1059 (w), 1029 (s), 997 (w), 887 (w), 814 (w), 793 (m), 771 (m), 753 (w), 714 (w), 653 (w), 638 (s), 620 (w), 573 (w), 517 (m), 466 (w), 442 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 8,84 (d, <i>J</i> = 5,6 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,82 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,70 (d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>); 8,44 (dt, <i>J</i> = 7,9, 1,1 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,37–8,34 (m, 1H, H<sup>C9</sup>); 8,04–8,00 (m, 1H, H<sup>C6</sup>); 7,89 (t, <i>J</i> = 6,5 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 7,73 (d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>); 7,68–7,64 (m, 2H, H<sup>C7,C8</sup>); 7,23 (d, <i>J</i> = 8,1 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>); 4,10 (s, 3H, H<sup>C11</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 158,4 (C<sup>A5</sup>); 156,6 (C<sup>C4</sup>); 154,1 (C<sup>B1</sup>); 153,9 (C<sup>B3</sup>); 151,1 (C<sup>A1</sup>); 142,6 (C<sup>A3</sup>); 130,6 (C<sup>C10</sup>); 129,1 (C<sup>A2</sup>); 129,0 (C<sup>C2</sup>); 128,0 (C<sup>C1</sup>); 127,3 (C<sup>C7</sup>); 126,2 (C<sup>C8</sup>); 126,0 (C<sup>A4</sup>); 125,5 (C<sup>B2</sup>); 125,0 (C<sup>C5</sup>); 124,6 (C<sup>C6</sup>); 122,2 (C<sup>C9</sup>); 104,2 (C<sup>C3</sup>); 56,1 (C<sup>C11</sup>).</p>

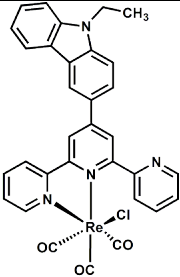
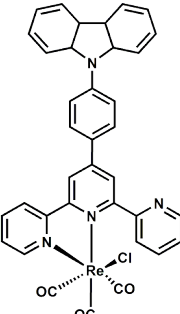
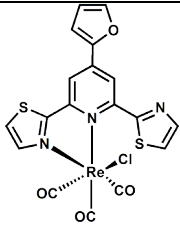
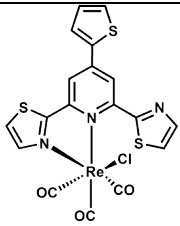
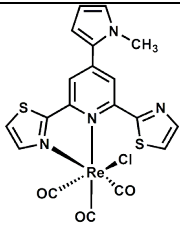
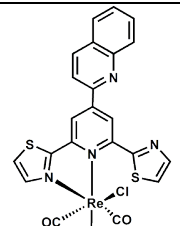


	<p align="center"><b>Pt5</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 67%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3440 (m), 3076 (m), 1607 (m), 1556 (w), 1477 (m), 1408 (m), 1262 (s), 1224 (m), 1150 (m), 1095 (w), 1030 (s), 991 (w), 895 (w), 782 (s), 719 (w), 638 (s), 572 (w), 517 (w), 461 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 8,81 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,79 (d, <i>J</i> = 4,8 Hz, 1H, H<sup>C5</sup>); 8,51 (d, <i>J</i> = 7,9 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>); 8,46 (d, <i>J</i> = 4,5 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,30 (d, <i>J</i> = 7,9 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>); 8,25 (dt, <i>J</i> = 7,9, 1,3 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,12–8,07 (m, 1H, H<sup>C3</sup>); 7,70–7,64 (m, 3H, H<sup>A2,C4</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 157,5 (C<sup>A5</sup>); 154,1 (C<sup>B1</sup>); 150,8 (C<sup>A1</sup>); 150,4 (C<sup>B3/C1</sup>); 150,4 (C<sup>B3/C1</sup>); 150,1 (C<sup>C5</sup>); 142,2 (C<sup>A3</sup>); 137,9 (C<sup>C3</sup>); 128,9 (C<sup>A2</sup>); 126,2 (C<sup>C4</sup>); 125,9 (C<sup>A4</sup>); 122,7 (C<sup>C2</sup>); 120,7 (C<sup>B2</sup>).</p>
	<p align="center"><b>Pt6</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 72%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3449 (w), 3076 (m), 1609 (m), 1588 (w), 1556 (w), 1480 (w), 1437 (w), 1414 (w), 1396 (m), 1261 (s), 1224 (m), 1155 (m), 1031 (s), 892 (w), 799 (w), 788 (m), 753 (w), 696 (m), 638 (s), 572 (m), 516 (m), 433 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 9,32 (s, 1H, H<sup>C5</sup>); 8,92 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,86 (d, <i>J</i> = 4,5 Hz, 1H, H<sup>C4</sup>); 8,65 (d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>); 8,60 (d, <i>J</i> = 5,4 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,49 (d, <i>J</i> = 7,9 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>); 8,41 (t, <i>J</i> = 7,8 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 7,81 (t, <i>J</i> = 6,6 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 7,72 (dd, <i>J</i> = 7,3, 5,1 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 157,8 (C<sup>A5</sup>); 154,3 (C<sup>B1</sup>); 152,1 (C<sup>C4</sup>); 151,2 (C<sup>A1</sup>); 150,0 (C<sup>B3</sup>); 148,6 (C<sup>C5</sup>); 142,6 (C<sup>A3</sup>); 135,2 (C<sup>C2</sup>); 130,4 (C<sup>C1</sup>); 129,3 (C<sup>A2</sup>); 126,0 (C<sup>A4</sup>); 124,2 (C<sup>C3</sup>); 121,5 (C<sup>B2</sup>).</p>
	<p align="center"><b>Pt7</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 65%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3458 (w), 3026 (w), 1610 (s), 1549 (w), 1504 (w), 1476 (m), 1433 (w), 1416 (m), 1275 (s), 1224 (m), 1167 (m), 1140 (m), 829 (m), 784 (m), 754 (m), 768 (m), 748 (w), 572 (w), 516 (m), 478 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 9,16 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,72 (d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>); 8,70–8,63 (m, 3H, H<sup>A1,C2</sup>); 8,46 (d, <i>J</i> = 8,6 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>); 8,41 (dt, <i>J</i> = 7,8, 1,2 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,18 (d, <i>J</i> = 8,4 Hz, 1H, H<sup>C8</sup>); 8,08 (d, <i>J</i> = 7,9 Hz, 1H, H<sup>C5</sup>); 7,91 (t, <i>J</i> = 7,6 Hz, 1H, H<sup>C7</sup>); 7,82 (t, <i>J</i> = 6,6 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 7,77 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 1H, H<sup>C6</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 158,3 (C<sup>A5</sup>); 155,0 (C<sup>B1</sup>); 151,7 (C<sup>A1</sup>); 151,3 (C<sup>B3</sup>); 151,2 (C<sup>C1</sup>); 147,8 (C<sup>C9</sup>); 143,1 (C<sup>A3</sup>); 138,8 (C<sup>C2</sup>); 131,5 (C<sup>C7</sup>); 130,1 (C<sup>C8</sup>); 129,9 (C<sup>C6</sup>); 129,1 (C<sup>C4</sup>); 128,8 (C<sup>A2</sup>); 128,7 (C<sup>C5</sup>); 126,8 (C<sup>A4</sup>); 122,2 (C<sup>B2</sup>); 119,9 (C<sup>C3</sup>).</p>
	<p align="center"><b>Pt8</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 78%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3437 (m), 3059 (w), 1611 (s), 1583 (w), 1560 (w), 1533 (w), 1521 (m), 1478 (m), 1429 (m), 1278 (m), 1256 (s), 1223 (w), 1157 (m), 1029 (s), 865 (w), 782 (m), 754 (m), 571 (s), 551 (w), 516 (w), 474 (w), 424 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 8,80–8,70 (m, 6H, H<sup>A1,A4,B2</sup>); 8,52 (s, 1H, H<sup>C2</sup>); 8,44 (t, <i>J</i> = 7,8 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,08 (d, <i>J</i> = 7,7 Hz, 1H, H<sup>C7</sup>); 7,96 (d, <i>J</i> = 7,4 Hz, 1H, H<sup>C4</sup>); 7,86 (t, <i>J</i> = 6,5 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 7,57–7,46 (m, 2H, H<sup>C5,C6</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (101 MHz, DMSO) δ 157,7 (C<sup>A5</sup>); 154,3 (C<sup>B1</sup>); 151,2 (C<sup>A1</sup>); 146,0 (C<sup>C1</sup>); 142,4 (C<sup>A3</sup>); 140,7 (C<sup>C3</sup>); 139,4 (C<sup>C8</sup>); 138,0 (C<sup>B3</sup>); 129,3 (C<sup>A2</sup>); 127,8 (C<sup>C5/C6</sup>); 127,3 (C<sup>C2</sup>); 126,1 (C<sup>A4</sup>); 125,8 (C<sup>C5/C6</sup>); 125,3 (C<sup>C4</sup>); 123,0 (C<sup>C7</sup>); 119,9 (C<sup>B2</sup>).</p>
<b>ZWIĄZKI ZŁOTA(III)</b>	
	<p align="center"><b>Au1</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 75%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3100 (m), 1600 (m), 1576 (m), 1488 (s), 1458 (m), 1446 (w), 1331 (m), 1250 (m), 1191 (w), 1144 (w), 1098 (m), 1061 (w), 1042 (w), 902 (m), 836 (s), 778 (s), 713 (w), 559 (s), 506 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetonitril) δ 9,18 (d, <i>J</i> = 5,9 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,87 (t, <i>J</i> = 8,2 Hz, 1H, H<sup>B3</sup>); 8,71 (t, <i>J</i> = 7,9 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,61 (d, <i>J</i> = 8,1 Hz, 4H, H<sup>A4,B2</sup>); 8,13 (t, <i>J</i> = 6,8 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, acetonitril) δ 159,6 (C<sup>A5</sup>); 153,8 (C<sup>B1</sup>); 153,5 (C<sup>A1</sup>); 149,4 (C<sup>B3</sup>); 148,3 (C<sup>A3</sup>); 132,4 (C<sup>A2</sup>); 130,4 (C<sup>A4</sup>); 128,8 (C<sup>B2</sup>).</p>
	<p align="center"><b>Au2</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 60%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3083 (w), 1606 (s), 1566 (s), 1488 (s), 1455 (w), 1419 (m), 1322 (w), 1252 (w), 1172 (w), 1127 (w), 1102 (m), 1041 (w), 836 (s), 781 (s), 711 (w), 678 (w), 560 (s).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetonitril) δ 9,19 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 9,16 (d, <i>J</i> = 5,7 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,92 (d, <i>J</i> = 4,3 Hz, 1H, H<sup>C5</sup>); 8,74–8,66 (m, 4H, H<sup>A3,A4</sup>); 8,41 (d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>); 8,18–8,08 (m, 3H, H<sup>A2,C3</sup>); 7,70 (t, <i>J</i> = 7,3 Hz, 1H, H<sup>C4</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (125 MHz, acetonitril) δ 159,5 (C<sup>A5</sup>); 158,3 (C<sup>C1</sup>); 153,8 (C<sup>B1</sup>); 153,4 (C<sup>A1</sup>); 152,0 (C<sup>C5</sup>); 150,4 (C<sup>B3</sup>); 148,1 (C<sup>A3</sup>); 139,3 (C<sup>C3</sup>); 132,3 (C<sup>A2</sup>); 130,3 (C<sup>A4</sup>); 128,4 (C<sup>C4</sup>); 125,4 (C<sup>B2</sup>); 124,8 (C<sup>C2</sup>).</p>
	<p align="center"><b>Au3</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 40%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3000 (w), 1608 (s), 1589 (s), 1560 (m), 1485 (s), 1443 (m), 1406 (m), 1371 (w), 1297 (w), 1255 (m), 1168 (w), 1127 (w), 1107 (w), 1061 (w), 1038 (m), 1016 (w), 837 (s), 791 (m), 739 (w), 700 (w), 559 (s).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetonitril) δ 9,27 (s, 1H, H<sup>C5</sup>); 9,19 (d, <i>J</i> = 5,8 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,91 (d, <i>J</i> = 3,8 Hz, 1H, H<sup>C4</sup>); 8,84 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,77–8,65 (m, 4H, H<sup>A3,A4</sup>); 8,45 (d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>); 8,13 (t, <i>J</i> = 5,8 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 7,72 (t, <i>J</i> = 7,9 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, acetonitril) δ 159,6 (C<sup>B1</sup>); 158,2 (C<sup>C1</sup>); 154,4 (C<sup>C4</sup>); 153,7 (C<sup>A5</sup>); 153,6 (C<sup>A1</sup>); 150,2 (C<sup>C5</sup>); 148,3 (C<sup>A3</sup>); 137,1 (C<sup>C2</sup>); 132,5 (C<sup>A2</sup>); 131,2 (C<sup>B3</sup>); 130,3 (C<sup>A4</sup>); 126,2 (C<sup>B2</sup>); 125,5 (C<sup>C3</sup>).</p>

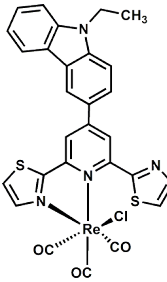
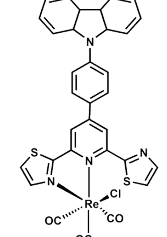
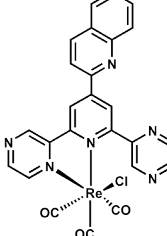
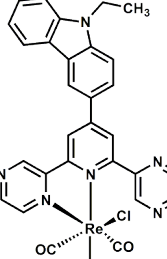
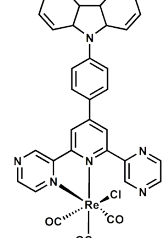
	<p><b>Au4·CH<sub>3</sub>CN</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 45%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3074 (w), 1604 (s), 1568 (m), 1557 (m), 1508 (w), 1488 (m), 1438 (m), 1418 (m), 1364 (w), 1339 (w), 1317 (w), 1266 (w), 1250 (w), 1172 (w), 1103 (w), 1053 (w), 1040 (w), 840 (s), 783 (m), 741 (w), 688 (w), 559 (s).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetonitril) δ 9,43 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 9,23 (dd, <i>J</i> = 6,0, 1,2 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,85 (dd, <i>J</i> = 8,0, 1,6 Hz 2H, H<sup>A4</sup>); 8,78 (dt, <i>J</i> = 7,9, 1,3 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,74 (d, <i>J</i> = 8,7 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>); 8,50 (d, <i>J</i> = 8,6 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>); 8,36 (d, <i>J</i> = 8,5 Hz, 1H, H<sup>C8</sup>); 8,20–8,14 (m, 3H, H<sup>A2, C9</sup>); 8,01 (t, <i>J</i> = 7,7 Hz 1H, H<sup>C7</sup>); 7,86 (t, <i>J</i> = 7,6 Hz 1H, H<sup>C6</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, acetonitril) δ 158,6 (C<sup>A5</sup>); 157,4 (C<sup>B3</sup>); 152,9 (C<sup>B1</sup>); 152,5 (C<sup>A1</sup>); 149,4 (C<sup>C1</sup>); 148,2 (C<sup>C5</sup>); 147,2 (C<sup>A3</sup>); 138,8 (C<sup>C2</sup>); 131,5 (C<sup>C7</sup>); 131,4 (C<sup>A2</sup>); 130,1 (C<sup>C6</sup>); 129,6 (C<sup>C8</sup>); 129,4 (C<sup>A4</sup>); 129,1 (C<sup>C4</sup>); 128,2 (C<sup>C9</sup>); 125,1 (C<sup>B2</sup>); 119,5 (C<sup>C3</sup>).</p>
	<p><b>Au5·CH<sub>3</sub>CN</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 25%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3061 (w), 1609 (s), 1564 (m), 1490 (m), 1435 (m), 1416 (m), 1366 (w), 1311 (w), 1248 (w), 1169 (w), 1104 (w), 1059 (w), 1041 (w), 841 (s), 780 (m), 741 (w), 670 (w), 641 (w), 558 (s), 436(w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetonitril) δ 9,24 (dd, <i>J</i> = 6,0, 1,3 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 9,21 (d, <i>J</i> = 4,4 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>); 8,79 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,72 (td, <i>J</i> = 7,9, 1,4 Hz, 2H H<sup>A3</sup>); 8,59 (dd, <i>J</i> = 8,0, 1,5 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>); 8,32 (d, <i>J</i> = 8,2 Hz, 1H, H<sup>C5</sup>); 8,17 (t, <i>J</i> = 6,9 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 8,01–7,94 (m, 2H, H<sup>C6, C8</sup>); 7,79 (t, <i>J</i> = 7,7 Hz, 1H, H<sup>C7</sup>); 7,73 (d, <i>J</i> = 4,4 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, acetonitril) δ 158,4 (C<sup>A5</sup>); 157,7 (C<sup>B1</sup>); 152,8 (C<sup>C3</sup>); 152,7 (C<sup>A1</sup>); 150,1 (C<sup>C1</sup>); 148,3 (C<sup>C4</sup>); 147,3 (C<sup>A3</sup>); 141,5 (C<sup>B3</sup>); 131,6 (C<sup>A2</sup>); 130,9 (C<sup>C8</sup>); 130,0 (C<sup>C5</sup>); 129,6 (C<sup>A4</sup>); 128,7 (C<sup>C7</sup>); 128,4 (C<sup>B2</sup>); 124,6 (C<sup>C6</sup>); 124,2 (C<sup>C9</sup>); 121,7 (C<sup>C2</sup>).</p>
	<p><b>Au6·CH<sub>3</sub>CN</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 70%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 1589 (s), 1524 (w), 1488 (m), 1464 (m), 1418 (m), 1367 (m), 1291 (m), 1243 (m), 1190 (m), 1128 (w), 1117 (w), 1041 (m), 1014 (m), 842 (s), 782 (m), 740 (w), 606 (w), 558 (s).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetonitril) δ 9,16 (d, <i>J</i> = 5,9 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,73–8,69 (m, 6H, H<sup>B2, A3, A4</sup>); 8,16 (d, <i>J</i> = 8,9 Hz, 2H, H<sup>C2</sup>); 8,10 (dt, <i>J</i> = 6,2; 2,8 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>); 7,28 (d, <i>J</i> = 8,8 Hz, 2H, H<sup>C3</sup>); 3,97 (s, 3H, H<sup>C5</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (101 MHz, acetonitril) δ 165,4 (C<sup>A4</sup>); 159,8 (C<sup>B1</sup>); 159,6 (C<sup>B3</sup>); 153,2 (C<sup>A1</sup>); 153,0 (C<sup>A5</sup>); 148,0 (C<sup>A4</sup>); 132,0 (C<sup>A2</sup>); 131,8 (C<sup>C2</sup>); 129,8 (C<sup>A3</sup>); 126,7 (C<sup>C1</sup>); 124,2 (C<sup>B2</sup>); 116,5 (C<sup>C3</sup>); 56,7 (C<sup>C5</sup>).</p>
	<p><b>Au7</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 51%.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 1607 (m), 1572 (s), 1513 (m), 1488 (m), 1459 (w), 1421 (w), 1360 (m), 1328 (m), 1298 (w), 1240 (m), 1104 (w), 1085 (m), 1041 (w), 902 (w), 840 (s), 779 (m), 739 (w), 717 (w), 621 (w), 558 (s).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetonitril) δ 9,19 (d, <i>J</i> = 5,8 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>); 8,71 (s, 2H, H<sup>B2</sup>); 8,67 (d, <i>J</i> = 7,8 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>); 8,60 (d, <i>J</i> = 7,9 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>); 8,46–8,43 (m, 1H, H<sup>C9</sup>); 8,14–8,07 (m, 3H, H<sup>A2, C6</sup>); 7,84 (d, <i>J</i> = 8,1 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>); 7,74–7,70 (m, 2H, H<sup>C8, C7</sup>); 7,23 (d, <i>J</i> = 8,2 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>); 4,15 (s, 3H, H<sup>C11</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, acetonitril) δ 161,5 (C<sup>B3</sup>); 159,9 (C<sup>C4</sup>); 159,7 (C<sup>A5</sup>); 153,3 (C<sup>A1</sup>); 153,0 (C<sup>B1</sup>); 148,0 (C<sup>A3</sup>); 132,3 (C<sup>C2</sup>); 132,1 (C<sup>A2</sup>); 131,6 (C<sup>C10</sup>); 130,1 (C<sup>A4</sup>); 129,9 (C<sup>C7, C8</sup>); 128,7 (C<sup>B2</sup>); 127,8 (C<sup>C1</sup>); 126,6 (C<sup>C5</sup>); 124,8 (C<sup>C6</sup>); 123,8 (C<sup>C9</sup>); 105,4 (C<sup>C3</sup>); 57,0 (C<sup>C11</sup>).</p>
<b>ZWIĄZKI MIEDZI(II)</b>	
	<p><b>Cu1·CH<sub>3</sub>OH</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 64%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OCu<sup>+</sup> 397,0043 eksperyment.: 397,0055.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3387 (m), 1615 (s), 1583 (m) 1560 (m), 1475 (s), 1435 (m), 1385 (w), 1304 (m), 1255 (m), 1235 (w), 1157 (w), 1027 (s), 1019 (s), 883 (m), 793 (s), 751 (m), 741 (m), 729 (m), 687 (m), 655 (m), 645 (w), 586 (w), 414 (w).</p>
	<p><b>Cu2</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 79%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>SCu<sup>+</sup> 412,9815 eksperyment.: 412,9821.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3422 (m), 3015 (m), 1607 (s), 1569 (m), 1559 (s), 1528 (m), 1474 (s), 1429 (s), 1377 (w), 1252 (m), 1165 (m), 1053 (m), 1033 (m), 1018 (m), 892 (w), 859 (m), 793 (s), 778 (m), 751 (m), 729 (m), 702 (s), 655 (w), 627 (m), 560 (w), 417 (w).</p>
	<p><b>Cu3</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 71%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>ClCu<sup>+</sup> 410,0359 eksperyment.: 410,0359.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3490 (m), 3106 (w), 1610 (s), 1568 (m), 1555 (m), 1534 (w), 1475 (s), 1431 (s), 1400 (m), 1302 (m), 1274 (m), 1255 (w), 1245 (m), 1156 (m), 1077 (m), 1066,29 (w), 1030 (m), 1019 (m), 998 (m), 792 (s), 735 (w), 719 (m), 676 (m), 646 (w), 600 (w).</p>
	<p><b>Cu4</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 74%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OCu<sup>+</sup> 437,0356 eksperyment.: 437,0367.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3417(m), 1597 (s), 1579 (m), 1555 (m), 1555 (m), 1524 (s), 1476 (s), 1436 (m), 1412 (m), 1369 (w), 1313 (w), 1286 (m), 1243 (s), 1191 (s), 1066 (m), 1041 (w), 1021 (m), 1009 (m), 895 (w), 835 (m), 792 (s), 750 (m), 725 (w), 657 (w), 646 (m), 585 (m), 516 (w), 417 (w).</p>

	<p><b>Cu5</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 90%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{26}H_{19}N_3OClCu^+</math> 487,0513 eksperyment.: 487,0513.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3417(m), 1607 (s), 1579 (s), 1551 (m), 1514 (s), 1475 (s), 1430 (m), 1417 (m), 1394 (m), 1362 (m), 1325 (m), 1292 (m), 1246 (m), 1235 (s), 1161 (m), 1115 (m), 1092 (s), 1048 (m), 1037 (m), 1019 (m), 999 (w), 955 (m), 882 (w), 843 (w), 802 (m), 788 (m), 766 (m), 742 (m), 713 (w), 662 (m), 655 (m), 645 (m), 611 (m), 516 (w), 417 (w).</p>
	<p><b>Cu6</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 55%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{24}H_{16}N_4ClCu^+</math> 458,0359 eksperyment.: 458,0359.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3055 (m), 3018 (m), 1611 (s), 1568 (m), 1552 (m), 1508 (m), 1475 (s), 1438 (m), 1416 (m), 1380 (w), 1336 (m), 1304 (w), 1248 (m), 1160 (m), 1125 (w), 1033 (m), 1019 (m), 902 (w), 893 (w), 835 (m), 802 (m), 790 (s), 747 (m), 728 (w), 690 (m), 656 (m), 645 (m), 623 (w), 569 (w), 480 (w), 418 (w).</p>
	<p><b>Cu7</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 50%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{24}H_{16}N_4ClCu^+</math> 458,0359 eksperyment.: 458,0359.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3012 (m), 1616 (s), 1603 (m), 1588 (m), 1567 (m), 1555 (s), 1509 (m), 1477 (s), 1447 (w), 1428 (m), 1412 (m), 1391 (w), 1362 (w), 1306 (m), 1288 (w), 1248 (m), 1220 (w), 1207 (w), 1161 (m), 1129 (w), 1048 (w), 1035 (m), 1018 (m), 923 (m), 874 (w), 855 (w), 846 (w), 808 (m), 795 (m), 767 (s), 737 (w), 671 (m), 646 (m), 623 (m), 425 (w).</p>
	<p><b>Cu8</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 12%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{24}H_{16}N_4ClCu^+</math> 458,0354 eksperyment.: 458,0358.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3109 (w), 1620 (m), 1605 (m), 1551 (w), 1505 (w), 1478 (m), 1438 (m), 1418 (m), 1377 (w), 1339 (w), 1250 (m), 1163 (w), 1127 (w), 1021 (m), 927 (w), 840 (s), 781 (s), 738 (w), 722 (w), 690 (w), 657 (w), 599 (w), 557 (s).</p>
	<p><b>Cu9</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 70%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{15}H_9N_3OS_2ClCu^+</math> 408,9172 eksperyment.: 408,9171.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3078 (m), 3033 (m), 1610 (s), 1578 (m), 1550 (m), 1489 (s), 1455 (s), 1437 (m), 1386 (m), 1355 (w), 1267 (w), 1240 (m), 1193 (s), 1148 (w), 1101 (w), 1063 (m), 1037 (m), 1020 (s), 919 (m), 881 (m), 856 (m), 786 (s), 762 (s), 742 (s), 637 (m), 596 (m), 577 (w).</p>
	<p><b>Cu10</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 82%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{15}H_9N_3S_3ClCu^+</math> 424,8943 eksperyment.: 424,8942.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3039 (m), 1611 (s), 1551 (m), 1526 (m), 1496 (w), 1483 (m), 1452 (m), 1419 (m), 1404 (m), 1364 (m), 1266 (m), 1245 (m), 1206 (m), 1196 (m), 1147 (w), 1099 (m), 1021 (w), 915 (m), 848 (m), 787 (s), 773 (w), 757 (w), 740 (s), 625 (w), 614 (m), 564 (w), 500 (w).</p>
	<p><b>Cu11</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 45%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{16}H_{12}N_4S_2ClCu^+</math> 421,9488 eksperyment.: 421,9488.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3431 (w), 3016 (m), 1603 (s), 1599 (s), 1544 (m), 1536 (m), 1498 (m), 1481(s), 1442(m), 1417(m), 1395(s), 1351(m), 1337(m), 1292(m), 1242(m), 1206 (m), 1194 (m), 1074 (s), 1020 (m), 999 (m), 821 (w), 797 (m), 787 (s), 771 (m), 749 (s), 677 (w), 638 (w), 588 (w), 492 (w).</p>
	<p><b>Cu12</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 70%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{20}H_{12}N_4S_2ClCu^+</math> 469,9488 eksperyment.: 469,488.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3107 (w), 3069 (m), 2988 (m), 1846 (w), 1793 (w), 1668 (w), 1608 (s), 1591 (m), 1548 (m), 1508 (m), 1494 (m), 1480 (s), 1452 (s), 1437 (m), 1426 (m), 1379 (m), 1356 (m), 1336 (m), 1314 (m), 1280 (w), 1248 (m), 1232 (m), 1214 (m), 1191 (s), 1158 (w), 1143 (w), 1123 (w), 1086 (m), 1023 (m), 928 (w), 899 (m), 888 (w), 839 (s), 790 (s), 773 (s), 759 (s), 741 (m), 697 (w), 642 (m), 621 (w), 595 (m), 573 (w), 514 (w), 474 (w).</p>
	<p><b>Cu13·3H2O</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 65%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: <math>C_{20}H_{12}N_4S_2ClCu^+</math> 469,9488 eksperyment.: 469,9490.</p> <p><b>IR</b> (KBr; <math>cm^{-1}</math>): 3421 (m), 3028 (m), 1609 (s), 1584 (m), 1567 (w), 1549 (m), 1509 (w), 1494 (m), 1482 (s), 1446 (s), 1422 (m), 1350 (m), 1302 (w), 1245 (m), 1198 (s), 1127 (w), 1077 (w), 1026 (w), 892 (w), 877 (w), 866 (w), 855 (w), 791 (s), 744 (m), 720 (w), 679 (w), 630 (m), 615 (m), 594 (w), 443 (w), 424 (w).</p>

	<p align="center"><b>Cu14·H<sub>2</sub>O</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 90%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>ClCu<sup>+</sup> 460,0264 eksperyment.: 460,0271.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3576 (w), 3472 (m), 3042 (w), 1608 (s), 1591 (m), 1550 (m), 1508 (m), 1470 (w), 1454 (m), 1436 (m), 1418 (w), 1394 (m), 1377 (m), 1359 (w), 1336 (w), 1314 (w), 1293 (w), 1233 (w), 1181 (s), 1146 (m), 1082 (w), 1039 (s), 1025 (m), 945 (w), 901 (m), 856 (m), 841 (s), 792 (w), 785 (w), 770 (m), 720 (m), 691 (w), 685 (w), 621 (w), 568 (w), 518 (w), 475 (m), 414 (m).</p>
	<p align="center"><b>Cu15·CH<sub>3</sub>OH</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 95%.</p> <p><b>HRMS (ESI):</b> teoret.: C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>ClCu<sup>+</sup> 460,0264 eksperyment.: 460,0267.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3422 (s), 3061 (m), 1615 (s), 1586 (m), 1553 (m), 1511 (w), 1477 (m), 1459 (s), 1404 (m), 1383 (m), 1307 (m), 1283 (w), 1252 (w), 1185 (s), 1151 (m), 1096 (w), 1077 (w), 1039 (s), 901 (w), 868 (m), 847 (m), 767 (m), 743 (w), 689 (w), 669 (w), 627 (m), 493 (m), 428 (m).</p>
<b>ZWIĄZKI KOBALTU(II)</b>	
	<p align="center"><b>Co1</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 78%.</p> <p><b>HRMS (APCI):</b> teoret.: C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O 300,1131 eksperyment.: 300,1130.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3097 (m), 3059 (m), 3026 (m), 1607 (s), 1568 (m), 1550 (m), 1486 (m), 1471 (s), 1460 (m), 1431 (s), 1384 (m), 1360 (w), 1302 (w), 1252 (m), 1230 (m), 1156 (m), 1097 (w), 1079 (w), 1051 (w), 1043 (w), 1020 (s), 1013 (s), 972 (w), 925 (w), 908 (w), 896 (m), 883 (m), 836 (w), 820 (w), 796 (s), 783 (s), 745 (m), 732 (m), 684 (m), 655 (m), 640 (m), 591 (m), 486 (w), 436 (w), 413 (m).</p>
	<p align="center"><b>Co2</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 90%.</p> <p><b>HRMS (APCI):</b> teoret.: C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub> 313,1448 eksperyment.: 313,1451.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3094 (m), 3058 (w), 2989 (w), 1602 (s), 1569 (m), 1540 (m), 1471 (s), 1432 (s), 1417 (m), 1394 (m), 1350 (w), 1302 (m), 1269 (w), 1253 (m), 1246 (m), 1205 (w), 1164 (w), 1114 (m), 1093 (w), 1077 (m), 1066 (m), 1053 (w), 1022 (s), 999 (m), 900 (w), 872 (w), 792 (s), 747 (m), 738 (m), 727 (m), 694 (w), 677 (m), 655 (m), 638 (w), 606 (m), 596 (m), 418 (w).</p>
	<p align="center"><b>Co3·2CH<sub>3</sub>CN</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 76%.</p> <p><b>HRMS (APCI):</b> teoret.: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 325,0576 eksperyment.: 325,0576.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3423 (m), 3097 (m), 1604 (s), 1537 (m), 1487 (s), 1449 (m), 1412 (w), 1396 (s), 1378 (w), 1358 (w), 1341 (w), 1289 (m), 1236 (m), 1203 (w), 1182 (m), 1156 (w), 1114 (w), 1087 (w), 1073 (m), 1013 (m), 994 (m), 892 (w), 868 (w), 785 (s), 772 (w), 745 (s), 682 (w), 674 (w), 636 (w), 604 (w), 587 (w).</p>
	<p align="center"><b>Co4</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 92%.</p> <p><b>HRMS (APCI):</b> teoret.: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 325,0576 eksperyment.: 325,0578.</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3437 (m), 3121 (w), 3101 (w), 3075 (w), 2063 (s), 1610 (s), 1546 (m), 1535 (w), 1487 (w), 1432 (w), 1411 (w), 1241 (w), 1147 (w), 839 (m), 796 (w), 782 (m), 750 (m), 531 (w), 483 (w).</p>
<b>ZWIĄZKI RENU(I)</b>	
	<p align="center"><b>Re1</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 80% .</p> <p><b>IR</b> (KBr; cm<sup>-1</sup>): 2019 (vs), 1911 (vs), 1882 (vs), 1614 (m), 1589 (m), 1568 (w), 1540 (w), 1508 (w), 1487 (w), 1432 (w), 1411 (w), 1241 (w), 1147 (w), 839 (m), 796 (w), 782 (m), 750 (m), 531 (w), 483 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (600 MHz, DMSO) δ 9,50 (s, 1H, H<sup>B4</sup>); 9,14 (d, <i>J</i> = 8,2 Hz, 1H, H<sup>C4</sup>); 9,11 (d, <i>J</i> = 5,3 Hz, 1H, H<sup>C1</sup>); 8,85 (d, <i>J</i> = 4,5 Hz, 1H, H<sup>A1</sup>); 8,74 – 8,70 (m, <i>J</i> = 5,1 Hz, 3H, H<sup>B2,D2,D3</sup>); 8,44 (t, <i>J</i> = 7,9 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>); 8,23 (d, <i>J</i> = 8,5 Hz, 1H, H<sup>D8</sup>); 8,13 (d, <i>J</i> = 8,1 Hz, 1H, H<sup>D5</sup>); 8,10 (t, <i>J</i> = 7,7 Hz, 1H, H<sup>A3</sup>); 7,95 (d, <i>J</i> = 7,7 Hz, 1H, H<sup>A4</sup>); 7,89 (t, <i>J</i> = 7,7 Hz, 1H, H<sup>D7</sup>); 7,82 (t, 1H, H<sup>C2</sup>); 7,74 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 1H, H<sup>D6</sup>); 7,67 (t, 1H, H<sup>A2</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 198,2; 194,8; 191,4 (3CO); 162,2 (C<sup>B1</sup>); 158,3 (C<sup>A5</sup>); 158,0 (C<sup>D4</sup>); 156,6 (C<sup>C5</sup>); 153,3 (C<sup>C1</sup>); 151,9 (C<sup>D1</sup>); 149,9 (C<sup>A1</sup>); 149,5 (C<sup>B5</sup>); 148,0 (C<sup>D9</sup>); 140,6 (C<sup>C3</sup>); 138,6 (C<sup>B2/D2/D3</sup>); 137,5 (C<sup>A3</sup>); 131,2 (C<sup>D7</sup>); 130,1 (C<sup>D8</sup>); 128,7 (C<sup>D6</sup>); 128,6 (C<sup>C2</sup>); 128,5 (C<sup>D5</sup>); 128,1 (C<sup>B3</sup>); 126,0 (C<sup>C4</sup>); 125,7 (C<sup>A4</sup>); 125,6 (C<sup>A2</sup>); 125,0 (C<sup>B2/D2/D3</sup>); 121,4 (C<sup>B4</sup>); 120,1 (C<sup>B2/D2/D3</sup>).</p>

	<p style="text-align: center;"><b>Re2</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 74%.</p> <p><b>IR</b> (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2018 (vs), 1907 (vs), 1889 (vs), 1610 (m), 1594 (m), 1488 (w), 1472 (w), 1418 (w), 1371 (w), 1235 (m), 1163 (w), 1127 (w), 880 (w), 792 (m), 741 (m).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (600 MHz, DMSO) δ 9,20 (d, <i>J</i> = 1,4 Hz, 1H); 9,16 (d, <i>J</i> = 8,3 Hz, 1H); 9,14 (d, <i>J</i> = 1,6 Hz, 1H); 9,08 (d, <i>J</i> = 4,9 Hz, 1H); 8,83 (d, <i>J</i> = 4,4 Hz, 1H); 8,41 (t, 1H); 8,39 – 8,32 (m, 3H); 8,08 (t, <i>J</i> = 7,7 Hz, 1H); 7,94 (d, <i>J</i> = 7,7 Hz, 1H); 7,84 (d, <i>J</i> = 8,7 Hz, 1H); 7,79 (t, 1H); 7,70 (d, <i>J</i> = 8,2 Hz, 1H); 7,65 (t, <i>J</i> = 6,9 Hz, 1H); 7,54 (t, 1H); 7,30 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 1H); 4,54 (q, <i>J</i> = 7,0 Hz, 2H); 1,37 (t, <i>J</i> = 7,1 Hz, 3H). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (125 MHz, DMSO) δ 198,4; 195,0; 191,6 (3CO); 161,7; 158,6; 157,4; 157,0; 153,2; 151,9; 149,7; 141,6; 140,7; 140,4; 137,4; 127,8; 127,0; 126,0; 125,8; 125,6; 125,4; 125,3; 124,0; 123,6; 122,9; 121,4; 121,0; 120,4; 120,0; 110,4; 110,2; 37,7; 14,3.</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re3</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 70%.</p> <p><b>IR</b> (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2021 (vs), 1917 (vs), 1889 (vs), 1603 (s), 1520 (w), 1485 (m), 1451 (s), 1362 (w), 1336 (m), 1227 (m), 1173 (w), 1013 (w), 991 (w), 835 (w), 789 (m), 783 (m), 751 (m), 725 (m), 419 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, DMSO) δ 9,24 (s, 1H, H<sup>B4</sup>); 9,16 (d, <i>J</i> = 8,2 Hz, 1H, H<sup>E4</sup>); 9,09 (d, <i>J</i> = 5,2 Hz, 1H, H<sup>E1</sup>); 8,82 (d, <i>J</i> = 4,3 Hz, 1H, H<sup>A1</sup>); 8,52 (d, <i>J</i> = 8,5 Hz, 2H, H<sup>C2</sup>); 8,42 (t, <i>J</i> = 7,4 Hz, 1H, H<sup>E3</sup>); 8,33 (s, 1H, H<sup>B2</sup>); 8,28 (d, <i>J</i> = 7,8 Hz, 2H, H<sup>D5</sup>); 8,08 (t, <i>J</i> = 7,1 Hz, 1H, H<sup>A3</sup>); 7,96 (d, <i>J</i> = 7,7 Hz, 1H, H<sup>A4</sup>); 7,91 (d, <i>J</i> = 8,5 Hz, 2H, H<sup>C3</sup>); 7,80 (t, 1H, H<sup>E2</sup>); 7,65 (t, 1H, H<sup>A2</sup>); 7,53 – 7,44 (m, 4H, H<sup>D2,D3</sup>); 7,33 (t, <i>J</i> = 7,8 Hz, 2H, H<sup>D4</sup>). <b><sup>13</sup>C NMR</b> (100 MHz, DMSO) δ 197,8; 194,5; 191,0 (3CO); 161,5 (C<sup>B1</sup>); 157,8 (C<sup>A5</sup>); 157,2 (C<sup>B5</sup>); 156,3 (C<sup>E5</sup>); 152,7 (C<sup>E1</sup>); 149,7 (C<sup>C4</sup>); 149,2 (C<sup>A1</sup>); 139,9 (C<sup>E3</sup>); 139,8 (C<sup>D1</sup>); 139,2 (C<sup>C1</sup>); 136,9 (C<sup>A3</sup>); 133,6 (C<sup>B3</sup>); 129,8 (C<sup>C2</sup>); 127,5 (C<sup>E2</sup>); 127,1 (C<sup>C3</sup>); 126,4 (C<sup>D3</sup>); 125,5 (C<sup>A2</sup>); 125,2 (C<sup>E4</sup>); 125,0 (C<sup>B2</sup>); 124,4 (C<sup>A4</sup>); 123,0 (C<sup>D6</sup>); 120,7 (C<sup>B4</sup>); 120,6 (C<sup>D4</sup>); 120,4 (C<sup>D5</sup>); 109,7 (C<sup>D2</sup>).</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re4</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 60%</p> <p><b>IR</b> (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2023 (vs), 1933 (vs), 1890 (vs), 1594 (s), 1535 (m), 1483 (m), 1407 (s), 1210 (m), 1177 (w), 1084 (w), 1033 (w), 1013 (w), 824 (m), 788 (w), 642 (w), 534 (w), 478 (w)</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetone) δ 8,72 (d, <i>J</i> = 1,8 Hz, 1H); 8,37 (d, <i>J</i> = 3,3 Hz, 1H); 8,27 (d, <i>J</i> = 3,3 Hz, 1H); 8,15 (dd, <i>J</i> = 7,8, 2,5 Hz, 2H); 8,09 (d, <i>J</i> = 3,2 Hz, 1H); 8,00 (d, <i>J</i> = 1,7 Hz, 1H); 7,75 (d, <i>J</i> = 3,1 Hz, 1H); 6,82 (dd, <i>J</i> = 3,6, 1,8 Hz, 1H). <b><sup>13</sup>C NMR</b> nie zostało zarejestrowane ze względu na słabą rozpuszczalność związku.</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re5</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 55%.</p> <p><b>IR</b> (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2017 (vs), 1908 (vs), 1886 (vs), 1609 (s), 1529 (m), 1436 (m), 1406 (m), 1307 (w), 1239 (m), 1169 (w), 1133 (w), 862 (m), 797 (w), 728 (m), 649 (w), 553 (w), 526 (m), 486 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetone) δ 8,75 (d, <i>J</i> = 1,9 Hz, 1H); 8,37 (d, <i>J</i> = 3,3 Hz, 1H); 8,29 – 8,23 (m, 2H); 8,15 (dd, <i>J</i> = 5,9, 2,6 Hz, 2H); 8,09 (d, <i>J</i> = 3,2 Hz, 1H); 7,94 (dd, <i>J</i> = 5,0, 1,1 Hz, 1H); 7,40 – 7,32 (m, 1H). <b><sup>13</sup>C NMR</b> nie zostało zarejestrowane ze względu na słabą rozpuszczalność związku.</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re6</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 75%</p> <p><b>IR</b> (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2015 (vs), 1929 (vs), 1902 (vs), 1606 (s), 1542 (m), 1507 (m), 1478 (m), 1438 (w), 1396 (w), 1233 (w), 1122 (w), 1061 (m), 1002 (m), 893 (m), 786 (w); 736 (s); 666 (w); 643 (w); 594 (w); 519 (m); 480 (m)</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetone) δ 8,97 (d, <i>J</i> = 1,9 Hz, 1H); 8,79 (d, <i>J</i> = 3,3 Hz, 1H); 8,68 (d, <i>J</i> = 3,3 Hz, 1H); 8,57 (d, <i>J</i> = 3,2 Hz, 1H); 8,50 (d, <i>J</i> = 3,2 Hz, 1H); 8,44 (d, <i>J</i> = 1,9 Hz, 1H); 7,62 – 7,59 (m, 1H); 7,50 (dd, <i>J</i> = 4,0, 1,7 Hz, 1H); 6,74 (dd, <i>J</i> = 4,0, 2,6 Hz, 1H); 4,52 (s, 3H). <b><sup>13</sup>C NMR</b> nie zostało zarejestrowane ze względu na słabą rozpuszczalność związku.</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re7</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 68%.</p> <p><b>IR</b> (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2021 (vs), 1924 (vs), 1893 (vs), 1618 (s), 1608 (w), 1543 (m), 1504 (m), 1445(m), 1378 (w), 1309 (w), 1237 (m), 1175 (w), 1136 (m), 1055 (w), 894 (w), 835 (m), 754 (s), 650 (m), 622 (w), 596 (w), 771 (w), 525 (w), 482 (w).</p> <p><b><sup>1</sup>H NMR</b> (400 MHz, acetone) δ 9,34 (d, <i>J</i> = 1,6 Hz, 1H); 8,85 (d, <i>J</i> = 1,6 Hz, 1H); 8,66 (d, <i>J</i> = 8,6 Hz, 1H); 8,61 (d, <i>J</i> = 8,7 Hz, 1H); 8,42 (d, <i>J</i> = 3,3 Hz, 1H); 8,31 (d, <i>J</i> = 3,3 Hz, 1H); 8,27 (d, <i>J</i> = 8,3 Hz, 1H); 8,20 (d, <i>J</i> = 3,2 Hz, 1H); 8,14 (d, <i>J</i> = 3,2 Hz, 1H); 8,11 (d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 1H); 7,92 (t, <i>J</i> = 7,6 Hz, 1H); 7,76 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 1H). <b><sup>13</sup>C NMR</b> nie zostało zarejestrowane ze względu na słabą rozpuszczalność związku.</p>



	<p style="text-align: center;"><b>Re8</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 70%.</p> <p><b>IR</b> (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>): 2020 (vs), 1919 (vs), 1889 (vs), 1609 (m), 1590 (s), 1495 (s), 1451 (w), 1426 (m), 1377 (w), 1343 (s), 1290 (w), 1233 (s), 1163 (m), 1125 (m), 1094, 1061 (w), 1012 (m), 886 (m), 811 (m), 786 (m), 745 (s), 731 (s), 649 (m), 628 (w), 603 (w), 558 (w), 525 (m), 486 (m), 422 (w).</p> <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR</b> (400 MHz, acetone) <math>\delta</math> 9,09 (d, <math>J = 1,6</math> Hz, 1H); 8,94 (d, <math>J = 1,8</math> Hz, 1H); 8,40 (d, <math>J = 1,8</math> Hz, 1H); 8,38 (d, <math>J = 3,3</math> Hz, 1H); 8,29 (t, 2H); 8,26 (d, <math>J = 3,3</math> Hz, 1H); 8,17 (d, <math>J = 3,2</math> Hz, 1H); 8,09 (d, <math>J = 3,2</math> Hz, 1H); 7,82 (d, <math>J = 8,7</math> Hz, 1H); 7,68 (d, <math>J = 8,3</math> Hz, 1H); 7,56 (t, <math>J = 7,6</math> Hz, 1H); 7,31 (t, <math>J = 7,5</math> Hz, 1H); 4,59 (q, <math>J = 7,2</math> Hz, 2H); 1,48 (t, <math>J = 7,2</math> Hz, 3H). <b><math>^{13}\text{C}</math> NMR</b> (125 MHz, acetone) <math>\delta</math> 197,1; 194,8; 189,9 (3CO); 170,3; 164,8; 155,4; 152,9; 152,8; 144,9; 143,6; 141,8; 140,8; 126,6; 125,43; 125,4; 125,0; 124,9; 123,9; 123,9; 122,9; 121,5; 120,9; 120,5; 119,80; 109,9; 109,4; 37,5; 13,2.</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re9</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 75%</p> <p><b>IR</b> (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>): 2021 (vs), 1920 (vs), 1895 (vs), 1600 (s), 1522 (m), 1477 (w), 1449 (s), 1361 (w), 1335 (m), 1319 (w), 1226 (m), 1173 (w), 1120 (w), 1016 (w), 880 (w), 836 (w), 786 (w), 752 (s), 724 (m), 649 (w), 529 (w), 417 (w).</p> <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR</b> (400 MHz, acetone) <math>\delta</math> 9,01 (s, 1H); 8,51 (d, <math>J = 8,6</math> Hz, 2H); 8,44 – 8,39 (m, 2H); 8,31 – 8,24 (m, 3H); 8,18 (d, <math>J = 3,2</math> Hz, 1H); 8,11 (d, <math>J = 3,1</math> Hz, 1H); 7,95 (d, <math>J = 8,6</math> Hz, 2H); 7,56 (d, <math>J = 8,2</math> Hz, 2H); 7,49 (t, <math>J = 7,7</math> Hz, 2H); 7,35 (t, <math>J = 7,4</math> Hz, 2H). <b><math>^{13}\text{C}</math> NMR</b> nie zostało zarejestrowane ze względu na słabą rozpuszczalność związku.</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re10</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 52%.</p> <p><b>IR</b> (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>): 2029 (vs), 1930 (vs), 1901 (vs), 1620 (m), 1594 (w), 1543 (w), 1507 (w), 1482 (w), 1440 (m), 1380 (m), 1310 (w), 1241 (w), 1175 (m), 1156 (m), 1126 (w), 1017 (m), 832 (m), 792 (w), 767 (w), 653 (w), 628 (w), 530 (w), 485 (w), 472 (w), 417 (w).</p> <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR</b> (400 MHz, DMSO) <math>\delta</math> 10,42 (s, 1H); 9,75 (s, 1H); 9,20 (s, 1H); 9,19 (d, <math>J = 2,5</math> Hz, 1H); 9,03 (d, <math>J = 2,9</math> Hz, 1H); 8,97 (s, 2H); 8,90 (s, 1H); 8,75 (s, 2H); 8,25 (d, <math>J = 8,4</math> Hz, 1H); 8,14 (d, <math>J = 8,0</math> Hz, 1H); 7,91 (t, <math>J = 7,4</math> Hz, 1H); 7,76 (t, <math>J = 7,4</math> Hz, 1H). <b><math>^{13}\text{C}</math> NMR</b> (100 MHz, DMSO) <math>\delta</math> 196,4; 194,4; 189,5 (3CO); 159,0; 156,0; 153,5; 151,0; 150,8; 149,3; 148,1; 147,5; 147,1; 146,0; 145,4; 144,3; 138,2; 130,8; 129,6; 128,3; 128,3; 128,0; 125,7; 122,0; 119,7.</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re11</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 52%.</p> <p><b>IR</b> (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>): 2021 (vs), 1917 (vs), 1892 (vs), 1611 (m), 1590 (s), 1474 (s), 1426 (m), 1397 (s), 1321 (w), 1234 (s), 1176 (m), 1133 (m), 1085 (w), 1016 (m), 883 (w), 851 (w), 819 (s), 760 (m), 655 (m), 633 (w), 530 (w), 478 (m), 417 (w).</p> <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR</b> (400 MHz, DMSO) <math>\delta</math> 10,44 (s, 1H); 9,45 (s, 1H); 9,19 (s, 2H); 9,15 (d, <math>J = 2,2</math> Hz, 1H); 9,00 (d, <math>J = 3,0</math> Hz, 1H); 8,95 (s, 2H); 8,57 (s, 1H); 8,43 (d, <math>J = 8,7</math> Hz, 1H); 8,33 (d, <math>J = 7,8</math> Hz, 1H); 7,87 (d, <math>J = 8,7</math> Hz, 1H); 7,71 (d, <math>J = 8,2</math> Hz, 1H); 7,55 (t, <math>J = 7,6</math> Hz, 1H); 7,32 (t, <math>J = 7,4</math> Hz, 1H); 4,56 (q, <math>J = 7,0</math> Hz, 2H); 1,38 (t, <math>J = 7,0</math> Hz, 3H). <b><math>^{13}\text{C}</math> NMR</b> (125 MHz, DMSO) <math>\delta</math> 197,1; 195,2; 190,2 (3CO); 159,0; 155,7; 154,2; 152,2; 151,6; 148,2; 147,4; 146,3; 146,2; 145,8; 144,6; 141,8; 140,7; 127,1; 126,1; 124,9; 124,8; 123,6; 122,9; 121,3; 121,2; 120,2; 110,5; 110,3; 37,8; 14,3.</p>
	<p style="text-align: center;"><b>Re12</b></p> <p><b>Wydajność:</b> 65%.</p> <p><b>IR</b> (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>): 2023 (vs), 1927 (vs), 1908 (vs), 1603 (s), 1521 (m), 1478 (m), 1451 (s), 1362 (w), 1226 (w), 1174 (m), 1016 (w), 836 (m), 754 (s), 725 (m), 532 (w); 473 (w); 419 (w).</p> <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR</b> (400 MHz, DMSO) <math>\delta</math> 10,41 (s, 1H); 9,49 (s, 1H); 9,21 (s, 1H); 9,17 (d, <math>J = 2,2</math> Hz, 1H); 9,01 (d, <math>J = 2,8</math> Hz, 1H); 8,95 (s, 2H); 8,60 – 8,54 (m, 3H); 8,29 (d, <math>J = 7,9</math> Hz, 2H); 7,95 (d, <math>J = 8,4</math> Hz, 2H); 7,55 – 7,46 (m, 4H); 7,35 (t, <math>J = 7,2</math> Hz, 2H). <b><math>^{13}\text{C}</math> NMR</b> (125 MHz, DMSO) <math>\delta</math> 196,6; 194,7; 189,6 (3CO); 158,9; 155,7; 153,5; 151,0; 150,1; 148,0; 147,2; 145,9; 145,4; 144,2; 139,8; 139,6; 133,2; 130,0; 127,3; 126,5; 125,7; 123,1; 121,9; 120,7; 120,6; 109,8; 79,2.</p>

## 6.4 Metody analizy otrzymanych związków

### 6.4.1 Rentgenowska analiza strukturalna

Struktury krystaliczne oraz molekularne otrzymanych monokrystalicznych związków koordynacyjnych zostały wyznaczone w oparciu o metodę rentgenowskiej analizy strukturalnej. Dane dyfrakcyjne zebrano w temperaturze pokojowej (295 K) przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Gemini A Ultra firmy Oxford Diffraction. Stosowano promieniowanie o długości fali  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ , wytwarzane przez lampę molibdenową (MoK $\alpha$ ) i monochmatyzowane refleksyjnym monochmatorem grafitowym. Dane pomiarowe zbierano oraz obrabiano przy pomocy programów CrysAlisPro oraz Olex2, natomiast do rozwiązania i udokładnienia struktury użyto programów SHELXS- i SHELXL-2014. Poprawki uwzględniające absorpcję i polaryzację promieniowania oraz efekt Lorentza wykonano przy pomocy algorytmu SCALE3 ABSPACK. Struktury wstępnie rozwiązano metodami bezpośrednimi bądź też metodą Pattersona (metodą ciężkiego atomu), a następnie udokładniano poprzez pełnomacierzową metodę najmniejszych kwadratów. Położenia atomów niewodorowych udokładniano z anizotropowymi czynnikami drgań termicznych, podczas gdy położenia atomów wodoru określono geometrycznie zakładając stałe odległości od atomów (0,93 Å od atomów węgla w grupach –CH, 0,97 Å od atomów węgla w grupach –CH<sub>2</sub>, 0,96 Å od atomów węgla w grupach –CH<sub>3</sub> oraz 0,86 Å od atomów azotu w grupach –NH), po czym udokładniano je w oparciu o tzw. „riding” model (model sztywnego unoszenia), w którym przesunięcie atomów wodoru jest zgodne z przesunięciem atomów macierzystych z którymi są związane. Izotropowe czynniki drgań termicznych dla atomów wodoru wynosiły 1,2- krotność (dla grup –CH, –CH<sub>2</sub> i –NH) lub 1,5- krotność (dla grup –CH<sub>3</sub> i –OH) ekwiwalentnych czynników temperaturowych niewodorowych atomów macierzystych. Ważony czynnik zgodności ( $wR$ ) i dokładność dopasowania ( $S$ ) określone zostały na podstawie  $F^2$ , natomiast konwencjonalny czynnik ( $R$ ) – na podstawie  $F$ .

### 6.4.2 Spektrometria mas HRMS

Analizę HRMS metodą ESI wykonano dla próbek związków miedzi(II) (**Cu1–Cu15**) przy użyciu spektrometru Waters Xevo G2 Q-TOF, z hybrydowym analizatorem czasu przelotu (ang. *Time of Flight*, TOF) typu kwadrupolowego. Otrzymywano zarówno dodatnio ( $[M+H]^+$ ) jak i ujemnie ( $[M-H]^-$ ) naładowane jony, w zależności od trybu pracy urządzenia. Sygnały otrzymywane były w zakresie 100–1000 Da. Wyniki korygowano względem wzorca zewnętrznego, którym był roztwór leu-enkefaliny (sygnał  $m/z$  556,2771 Da dla dodatniego



trybu pracy oraz  $m/z$  554,2615 Da dla trybu ujemnego). Dla próbek związków koordynacyjnych kobaltu(II) (**Co1–Co4**) wykonano analizę HRMS metodą APCI przy użyciu spektrometru Maxis Impact Bruker z kwadrupolowym analizatorem czasu przelotu Q-TOF. Sygnał otrzymywano dla dodatnio naładowanych jonów w zakresie 50–2200 Da. Korekcję wyników wykonywano z użyciem wzorca kalibracyjnego firmy Agilent (*APCI Low Concentration Tuning Mix*). Otrzymane widma przedstawiono w Aneksie (Rysunki S1–S2).

#### 6.4.3 Badania rentgenowskie metodą proszkową XPRD

Widma dyfrakcji rentgenowskiej metodą proszkową zarejestrowano dla próbek kobaltu(II) **Co1–Co4** oraz dla wybranych próbek miedzi(II): **Cu8**, **Cu14** oraz **Cu15**. Widma wykonano przy zastosowaniu dyfraktometru PANalytical Empyrean wyposażonego w detektor PIXcel. Stosowano promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  o długości fali  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  ( $U = 40 \text{ kV}$ ,  $I = 30 \text{ mA}$ ), zaś zakres kątowy prowadzonego pomiaru wynosił 5 do  $50^\circ$ . W celu potwierdzenia jednorodności otrzymanych próbek proszkowych, uzyskane dyfraktogramy porównano z dyfraktogramami wygenerowanymi z pliku .cif przy użyciu programu Mercury (wersja 4.1). Otrzymane wyniki przedstawiono w Aneksie (Rysunki S3–S4).

#### 6.4.4 Spektroskopia NMR

Widma  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR zarejestrowano przy użyciu spektrometru Bruker Avance 500 MHz używając jako rozpuszczalników deuterowanych dimetylosulfotlenku ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) lub acetonitrylu ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ). Za sygnały wzorcowe uznano charakterystyczne przesunięcia chemiczne rozpuszczalników:  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ :  $^1\text{H}$   $\delta = 2,50 \text{ ppm}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\delta = 39,52 \text{ ppm}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $^1\text{H}$   $\delta = 1,94 \text{ ppm}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\delta = 118,26 \text{ ppm}$ . Ponadto dla wybranych związków z ligandami pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny (**Pt4–Pt7**, **Au4–Au7** oraz **Re1**, **Re3**) wykonano homojądrowe widma korelacji 2D  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  COSY, jak również widma heterojądrowe korelacji 2D  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  bliskiego (HMQC) oraz dalekiego (HMBC) zasięgu na podstawie których przyporządkowano otrzymane sygnały do właściwych im atomów. Otrzymane widma przedstawiono w Aneksie (Rysunki S5–S7).

#### 6.4.5 Spektroskopia IR

Widma oscylacyjne w zakresie podczerwieni (IR) otrzymanych związków koordynacyjnych zarejestrowano przy pomocy spektrometru Nicolet iS5 FT-IR. Widma wykonano w zakresie  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  stosując technikę pastylek z bromku potasu. Otrzymane widma związków koordynacyjnych porównane z widmami wolnych ligandów przedstawiono

w Aneksie (Rysunki S8–S12). Kompleksy wykazywały pasma drgań  $\nu_{\text{rozc}}(\text{C}=\text{C})$  i  $\nu_{\text{rozc}}(\text{C}=\text{N})$  (1540–1620  $\text{cm}^{-1}$  dla wszystkich związków),  $\nu_{\text{rozc}}(\text{C}=\text{O})$  (1885–2028  $\text{cm}^{-1}$  dla związków  $\text{Re}(\text{I})^{231}$  oraz pasma charakterystyczne poszczególnych przeciwjonów (Tabela 13):<sup>232–235</sup>

**Tabela 13.** Charakterystyczne pasma IR dla poszczególnych przeciwjonów.

Przeciwjon	$\text{PF}_6^-$	$\text{SO}_3\text{CF}_3^-$	$\text{BPh}_4^-$	$\text{SCN}^-$
Kompleksy	Au1–Au7, Cu8	Pt4–Pt8	Pt3	Co4
Pasma charakterystyczne [ $\text{cm}^{-1}$ ]	840, 558	1260–1270, 1030, 637	736, 707	2062

#### 6.4.6 Spektroskopia UV-Vis

Widma elektronowe zarejestrowano przy użyciu spektrometrów Nicolet Evolution 220 w zakresie 190–1100 nm (dla próbek w ciele stałym i w roztworze) oraz Nicolet iS50 w zakresie 700–1500 nm (dla próbek w ciele stałym). Określenie stabilności w roztworze badanych związków miedzi(II), platyny(II) oraz złota(III) wykonano poprzez monitorowanie zmian widma UV-Vis próbki przez okres 48 godzin.

Badania przeprowadzane z użyciem buforowanego wodnego roztworu DNA z grasicą cięłą (ct-DNA) poprzedzono każdorazowo określeniem stężenia roztworu korzystając z prawa Lamberta-Beera. Pomiar wykonywano za pomocą spektrometru UV-Vis Nicolet iS50. Poprzez pomiar maksimum absorbancji pasma przy długości fali 260 nm oraz literaturową wartość molowego współczynnika absorpcji ( $\epsilon_{260} = 6600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) obliczano stężenie używanego ct-DNA. Stosunek absorbancji  $A_{260} / A_{280}$  wynosił około 1,8–1,9, co wskazuje, iż używane ct-DNA było wolne od zanieczyszczeń. Roztwór ct-DNA przechowywano w temperaturze 4 °C i zużywano nie dłużej niż w ciągu 4 dni.

#### 6.4.7 Spektrofluorymetria

Widma wzbudzenia i emisji związków kompleksowych wykonano przy pomocy spektrofotometru Edinburgh FLS-980 w zakresie 250–800 nm w ciele stałym oraz w roztworze. Źródłem wzbudzenia była bezozonowa lampa ksenonowa o mocy 450 W, a jako detektor używany był fotopowielacz mikrokanałowy MCP-PMT, chłodzony termoelektrycznie, działający w układzie zliczania pojedynczych fotonów, z siatkami dyfrakcyjnymi o szerokościach rys 250 lub 500 nm. Pomiar przeprowadzano zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze ciekłego azotu (77K) w matrycy szklanej utworzonej z mieszaniny etanolu i metanolu (4:1 v/v) przy pomocy przysadki niskotemperaturowej. Dodatkowo przeprowadzono pomiary czasu zaniku luminescencji przy użyciu metody czasowo skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu (ang. *Time-Related*

*Single Photon Counting method*, TCSPC). Próbki wzbudzone były za pomocą zestawu pikosekundowych pulsowych diod LED i laserów diodowych o różnych długościach fali (280, 310, 340, 375 i 405 nm). Dla każdego pomiaru uwzględniono również funkcję odpowiedzi aparatu, którą uzyskano dla długości fali promieniowania wzbudzającego stosując jako wzorzec roztwór LUDOX<sup>®</sup>. Dopasowanie krzywych zaniku prowadzono za pomocą programu do obsługi urządzenia FSL-980, wykorzystującego dopasowanie wielomianu:

$$Fit = A + B_1 \times e^{-t/\tau_1} + B_2 \times e^{-t/\tau_2} + \dots + B_n \times e^{-t/\tau_n},$$

gdzie: Fit – funkcja krzywej zaniku, A – wartość tła, B – czynnik przedwykładniczy, t – czas,  $\tau$  – czas życia.

Wydajność kwantową fluorescencji zmierzono w temperaturze pokojowej metodą absolutną przy wykorzystaniu sfery integracyjnej. Jako ślełą próbę używano czystego rozpuszczalnika lub płytki teflonowej Spectralon<sup>®</sup> w przypadku próbek stałych.

W celu określenia siły oraz sposobu oddziaływania związków z DNA wykonywano pomiary zaniku fluorescencji z użyciem ct-DNA oraz fluorofora bromku etydyny. Równomolowa mieszanina roztworów bromku etydyny i ct-DNA (EB/DNA) w buforowanym roztworze soli fizjologicznej (PBS) inkubowana była w temperaturze 25 °C w ciemności przez 2 godziny. Następnie za jej pomocą sporządzona była seria roztworów, w których do stałej ilości EB/DNA dodawano rosnące stężenia badanego związku, po czym inkubowano przez kolejne 30 minut. Widma rejestrowano za pomocą spektrofotometru Edinburgh FLS-980 przy długości fali wzbudzenia 510 nm i długości fali emisji 618 nm. Zmiana intensywności fluorescencji wraz ze wzrostem stężenia badanego związku pozwala na obliczenie stałej interkalacji związku do DNA przy użyciu równań:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} \cdot [Q]_{1/2}$$

$$K_{app} \cdot [Q]_{1/2} = K_{EB} \cdot c_{EB}$$

gdzie:

$I_0$  – maksimum intensywności fluorescencji mieszaniny EB/DNA nie zawierającej badanego związku

I – maksimum intensywności fluorescencji EB/DNA w obecności badanego związku

$K_{SV}$  – stała Sterna-Volmera, otrzymana z nachylenia prostej wykresu  $\frac{I_0}{I}([Q])$

$[Q]_{1/2}$  – stężenie badanego związku powodujące 50% spadek intensywności fluorescencji mieszaniny EB/DNA

$c_{EB}$  – stężenie bromku etydyny

$K_{EB}$  – stała interkalacji bromku etydyny

#### 6.4.8 Badania biologiczne

Badania biologiczne opisywanych przeze mnie związków miedzi(II), złota(III) oraz platyny(II) wykonane zostały we współpracy z dwoma ośrodkami: z zespołem profesor

Alexandry R. Fernandes z Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu NOVA w Lizbonie oraz z zespołem dr Agnieszki Szurko z Instytutu Fizyki Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

#### 6.4.8.1 *Hodowla komórkowa*

Komórki nowotworowe oraz zdrowe hodowane były na modyfikowanej pożywce Eagle'a (DMEM) z dodatkiem 10–15% (v/v) surowicy płodu bydlęcego (ang. *Foetal Bovine Serum*, FBS) oraz 1% roztworu przeciwgrzybiczego i przeciwbakteryjnego. Komórki utrzymywano w temperaturze 37 °C w atmosferze zawierającej 5% CO<sub>2</sub> i przy 80% wilgotności. W badaniach używano ludzkich komórek rakowych: HCT116 (gruczolak okrężnicy), HCT116p53<sup>-/-</sup> (gruczolak okrężnicy z wyciszonym genem p53), A2780 (rak jajnika), A549 (rak płuca), MCF7 (rak piersi), Me45 (czerniak złośliwy), HeLa (rak szyjki macicy) oraz komórek zdrowych: NHDF i GM-07492 (fibroblasty) oraz BEAS-2B (komórki nabłonka oskrzeli). Przed każdym eksperymentem komórki inkubowano przez 24 godziny i odklejano od podłoża przy użyciu 0,25% roztworu trypsyny w buforowanym roztworze soli fizjologicznej (PBS) pozbawionej jonów Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>. Komórki odwirowywano, przemywano DMEM i zawieszono na nowo w czystym medium hodowlanym. Tak przygotowane komórki poddawano dalszym badaniom.

#### 6.4.8.2 *Aktywność cytotoksyczna (test MTS)*

Badanie aktywności cytotoksycznej przeprowadzono z użyciem testu MTS CellTiter 96<sup>®</sup> Aqueous One Solution Cell Proliferation Assay. Komórki metabolicznie aktywne (żywe) wytwarzają enzym dehydrogenazy mitochondrialnej, która redukuje bezbarwną sól błękitu tetrazolowego MTS (3-(4,5-dimetylotiazol-2-yl)-5-(3-karbometoksyfenylo)-2-(4-sulfofenylo)-2H-tetrazol w obecności metylosulfonianu fenazyny PMS do purpurowego formazanu, którego stężenie jest następnie oznaczane spektrofotometrycznie. Komórki wysiewano na 96-dołkowe płytki, gdzie do kolejnych dołków dodawano rosnące stężenia badanych związków oraz próbę ślepą (0,1% v/v DMSO). Badanie przeprowadzano po 48 lub 72 godzinach inkubacji z rosnącymi stężeniami badanych związków oraz próbą ślepą. Po tym czasie dodano do każdego dołka 20 µl odczynnika MTS i inkubowano przez 30-45 minut. Następnie oznaczano absorbancję przy użyciu czytnika płytek wielodołkowych Bio-Rad 680 lub Synergy4 dla długości fali 490 nm. Ilość powstałego formazanu jest wprost proporcjonalna do ilości żywych komórek na płytce. Obliczanie cytotoksyczności wykonano przy pomocy programu GraphPad Prism 7.00. Wynik podawano w µM jako wartość IC<sub>50</sub>

tj. stężenie związku wywołujące śmierć 50% komórek w porównaniu do ślepej próby.  $IC_{50}$  wyznaczono jako wartość średnią na podstawie 3 powtórzeń eksperymentu, gdzie w każdym eksperymencie test MTS wykonano 3 krotnie. Błąd pomiaru obliczono z odchylenia standardowego średniej arytmetycznej z przedziałem ufności na poziomie 95%.

#### *6.4.8.3 Mikroskopia fluorescencyjna – określanie apoptozy przez barwienie Hoechst*

Komórki raka okrężnicy HCT116 lub raka jajnika A2780 wysiewano na 24-dołkowe płytki, dodawano roztwór badanych związków w stężeniach równych ich wartości  $IC_{50}$  i inkubowano przez 48 godzin. Jako próbę kontrolną użyto 0,1% (v/v) DMSO. Po tym czasie komórki zostały wypłukane, zakonserwowane przy użyciu paraformaldehydu (4% v/v) i wybarwione barwnikiem Hoechst 33258 (5 lub 7,5  $\mu$ g/ml, przez 10-15 minut). Następnie komórki trójkrotnie przemyto, po czym fotografowano pod mikroskopem fluorescencyjnym AXIO bądź Ti-U Eclipse z użyciem filtra „DAPI” (Nikon). Jądro komórkowe pod wpływem wybarwienia przy użyciu Hoechst 33258 wykazuje fluorescencję w zakresie światła niebieskiego (ekscytacja 352 nm, emisja 461 nm). Zdjęcia zapisywano i przetwarzano w programie NIS Elements Basic. W każdym powtórzeniu eksperymentu wykonywano 3 zdjęcia, na których na każdym znajdowano minimum 50 widocznych jąder komórkowych, które następnie identyfikowano jako zdrowe lub apoptotyczne na podstawie widocznych zmian kondensacji i fragmentacji nici DNA. Jądra komórek nieuszkodzonych wykazują równomierne rozłożenie nici DNA w jądrze komórkowym, natomiast komórki apoptotyczne charakteryzują się skondensowaną strukturą nici bądź jej fragmentacją oraz występowaniem ciałek apoptotycznych w cytoplazmie.

#### *6.4.8.4 Określanie apoptozy przy użyciu cytometrii przepływowej*

Do komórek wysianych na 6-dołkowe płytki dodawano roztwór badanych związków w stężeniach równych ich wartości  $IC_{50}$  i inkubowano przez 48 godzin. Następnie dodawano dwóch barwników: Aneksyny sprzęganej z fluoresceiną oraz jodku propidyny. Komórki inkubowano 15 minut a następnie poddano analizie przy użyciu akustycznie ogniskowanego cytometru Attune (ThermoFisher Scientific) lub cytometru przepływowego Aria III (Becton Dickinson). Użycie dwóch różnie działających barwników pozwala na dyferencjację komórek pod względem ich żywotności. Żywe komórki zdrowe nie wybarwiają się żadnym z dodanych barwników, natomiast komórki martwe barwią się odmiennie w zależności od typu śmierci komórkowej: komórki nekrotyczne barwi tylko jodek propidyny, komórki we wczesnej fazie

apoptozy barwi tylko Aneksyna, natomiast komórki późnoapoptotyczne wybarwiają się zarówno Aneksyną jak i jodkiem propidyny.

#### 6.4.8.5 *Mikroskopia fluorescencyjna – internalizacja związków*

Badanie wykonywano w przypadku kompleksów wykazujących własną emisję. Komórki HCT116 wysiewano w 96-dółkowych płytkach i inkubowano w medium hodowlanym zawierającym 10-krotność stężenia  $IC_{50}$  badanych związków lub DMSO (0,1% v/v) jako próbę kontrolną. Po 3 godzinach komórki przemyto i oglądano pod mikroskopem fluorescencyjnym Ti-U Eclipse z filtrem „DAPI”. Korekcję intensywności fluorescencji komórek przeprowadzano poprzez odjęcie fluorescencji tła od fluorescencji komórek. Dla każdego pomiaru obserwowano pod mikroskopem płytki z komórkami w minimum 10 różnych miejscach, a czas detekcji był we wszystkich przypadkach jednakowy. Obrazy mikroskopowe wykonano przy użyciu programu ImageJ 1.51s.

#### 6.4.8.6 *Badanie wytwarzania reaktywnych form tlenu (RFT)*

W 6-dółkowych płytkach wysiano komórki HCT116 i inkubowano wraz z 0,1% (v/v) DMSO (dla próby kontrolnej), 25  $\mu$ M  $H_2O_2$  (dla próby dodatniej) oraz roztworami badanych związków w stężeniach odpowiadających ich wartościom  $IC_{50}$ . Komórki inkubowano przez odpowiedni przedział czasowy (od 1 do 96 godzin), po czym przemywano i dodawano 10  $\mu$ M dioktanu 2',7'-dichlorodihydrofluoresceiny ( $H_2DCF$ -DA) (30 min w 37 °C w ciemności). W wyniku aktywności enzymów esteraz w obecności reaktywnych form tlenu zachodzi usunięcie grup octanowych oraz utlenienie związku, a powstała 2',7'-dichlorofluoresceina (DCF) jest silnie emisyjna. W celu zmierzenia fluorescencji użyto akustycznie ogniskowanego cytometru Attune lub cytometru przepływowego Aria III.

#### 6.4.9 **Obliczenia teoretyczne**

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono dla wszystkich związków  $renu(I)$ . Obliczenia wykonano przy pomocy programu GAUSSIAN-09<sup>236</sup> lub GAUSSIAN-16<sup>237</sup>. Optymalizację geometrii stanu podstawowego dla singletu ( $S_0$ ) oraz stanu wzbudzonego dla trypletu ( $T_1$ ) przeprowadzono przy użyciu metody DFT bez zastosowania restrykcji symetrii. Jako funkcjonału użyto hybrydowego funkcjonału korelacyjno-wymennego PBE1PBE<sup>238,239</sup>. Użyto baz funkcyjnych def2-TZVPD dla atomów  $renu$  i def2-TZVP dla atomów innych pierwiastków<sup>240–242</sup>. We wszystkich przypadkach atom ciężkiego metalu dodatkowo opatrzony był odpowiednimi pseudopotencjałami. Za początkową geometrię każdego związku



używano geometrii wyznaczonej z pomiarów rentgenowskiej analizy strukturalnej. Dla sprawdzenia poprawności optymalizacji stanu podstawowego  $S_0$ , przeprowadzano dodatkową analizę obliczonych częstotliwości drgań IR. Następnie na podstawie otrzymanych geometrii obliczano właściwości absorpcyjne oraz emisyjne przy użyciu metody TD-DFT oraz wcześniej opisanych baz i funkcjonałów. Jako rozpuszczalnik wybrano acetonitryl, a jego wpływ uwzględniano poprzez użycie modelu PCM (ang. *Polarizable Continuum Model*).

#### 6.4.10 Femtosekundowa absorpcja przejściowa

Widma absorpcji przejściowej wykonano przy pomocy spektrometru femtosekundowej absorpcji przejściowej Helios Fire (Ultrafast Systems) z systemem pompująco-próbkującym, w którym promieniowanie wytwarzane jest przez tytanowo-szafirowy laser femtosekundowy (Astrella, Coherent) o czasie trwania  $<100$  fs, mocy impulsu 5 mJ i częstotliwości 1 kHz (długość fali 800 nm). Układy SHG i THG pozwalają na generowanie drugiej oraz trzeciej harmonicznej promieniowania dostarczanego przez laser Ti:sapp. Wiązkę próbkującą (kontinuum światła białego) otrzymano poprzez przepuszczenie części głównej wiązki przez kryształ  $\text{CaF}_2$ . Wiązkę kierowano na próbkę w kuwecie kwarcowej o drodze optycznej 2 mm, a sygnał absorpcyjny odbierano przy pomocy detektora CCD. Wiązka pompująca o długości 355 nm lub 420 nm wytwarzana była przez wzmacniacz optyczny TOPAS Prime (Light Conversion) a następnie depolaryzowana. Przechodziła przez mechaniczny modulator wiązki zsynchronizowany do  $1/2$  częstości lasera, dzięki czemu po przejściu przez próbkę promieniowania wiązki próbkującej otrzymano dwa widma absorpcji: z udziałem pompy i bez niej. Opóźnienie wiązek pompującej i próbkującej względem siebie zapewniała linia opóźniająca, pozwalająca na zmianę w zakresie  $\pm 7$  ns.

Badane próbki rozpuszczano w chloroformie do stężeń zapewniających absorbcję w długości fali ekscytacji około 0,4–0,5, co odpowiadało stężeniom w zakresie  $2,5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$  M. W celu uniknięcia interferencji fotoproduktów, próbka w trakcie pomiaru była mieszana przy pomocy mieszałki magnetycznej. Wyniki opracowywano przy pomocy programów Surface Explorer (Ultrafast Systems) oraz Optimus<sup>TM</sup>. Przed analizą wykonywana była korekcja tła, odjęcie światła rozproszonego i udziału rozpuszczalnika. Wykonywano również analizę artefaktu koherencji, pozwalającą na oszacowanie IRF (około 150 fs) i korekcję świergotu wiązki próbkującej (ang. *chirp*). Widma przedstawiane są jako zależność  $\Delta A$  tj. różnicy absorbcji próbki ekscytowanej wiązką pompującą oraz bez ekscytacji od długości fali  $\lambda$ . Dodatkowo fragmenty widma to pasma absorpcji stanów wzbudzonych (ESA), natomiast ujemne – wybielanie stanu podstawowego (GSB).



Przy pomocy Surface Xplorer i Optimus<sup>TM</sup> wykonano dalszą analizę: dekonwolucję widm i analizę kinetyki zaniku pasma w wybranych długościach fal oraz analizę globalną, której wynikiem były widma DAS wraz ze związanymi z nimi czasami zaniku  $t_1$ – $t_4$ .

#### 6.4.11 Elektroluminescencja

##### 6.4.11.1 Woltamperometria cykliczna

Pomiary cyklicznej woltamperometrii przeprowadzono przy użyciu potencjostatu Eco Chemie Autolab PGSTAT128n. Pomiary wykonywano w acetonitrylu ( $c = 10^{-3}$  M) przy pomocy elektrody platynowej  $\varnothing 2$  mm, bądź też w dichlorometanie ( $c = 10^{-3}$  M) przy pomocy elektrody węglowej  $\varnothing 2$  mm, w zależności od rozpuszczalności badanych związków. Jako elektrolit pomocniczy stosowano 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , a cewka platynowa i drut srebrny stanowiły odpowiednio elektrodę pomocniczą i referencyjną. Skan wykonywano z szybkością 0,1 V/s, a badane roztwory poddawano argonowaniu przez 10 minut przed pomiarem. Otrzymane wyniki kalibrowano przy pomocy ferrocenu jako wzorca wewnętrznego.

##### 6.4.11.2 Warstwy, blendy i diody OLED

Pomiary dotyczące warstw na szkle, blend oraz diod elektroluminescencyjnych przygotowano i wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu na aparaturze dostępnej w zespole prof. Ewy Schab-Balcerzak, jak również udostępnionej dzięki uprzejmości prof. Sebastiana Maćkowskiego z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Związki koordynacyjne  $\text{Re(I)}$  naniesiono na podłoże szklane w postaci warstw z czystym związkiem bądź też w mieszaninie z polimerami poli(N-winylokarbazolem) PVK (50% wag.) i 2-*tert*-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazolem PBD (50% wag.) metodą powlekania obrotowego. Chloroformowy roztwór badanego związku lub mieszaniny ( $c = 10$  mg/ml) nałożono na płytkę szklaną po czym rozwirowano z prędkością 1000 obrotów przez 60 sekund. Filmy suszono w suszarce próżniowej przez 24 godziny w temperaturze 50 °C. Urządzenia OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS/związek/Al lub ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek/Al przygotowano na podłożach Ossila pokrytych powłoką ITO ( $20 \times 15$  mm, oporność  $20 \Omega/\text{m}^2$ ) na które rozwirowano PEDOT:PSS (5000 obrotów/60 sekund) i suszono przez 10 minut w temperaturze 120 °C. Warstwę aktywną, w zależności od konstrukcji diody, stanowił czysty związek  $\text{Re(I)}$  lub mieszanina PVK:PBD (50:50% wag.) domieszkowana 1, 2 lub 5-procentowym dodatkiem badanego związku. Warstwę tą nawirowano w postaci

chloroformowego roztworu ( $c = 10 \text{ mg/ml}$ ) na uprzednio przygotowane ITO/PEDOT:PSS (1000 obrotów/60 sekund), po czym suszono przez 15 minut w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . Na całość naparowano przewodzącą warstwę metalicznego glinu z wykorzystaniem pompy turbomolekularnej (ciśnienie  $5 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$ ). Elektroluminescencję otrzymanych urządzeń zarejestrowano poprzez podłączenie do źródła prądu (zasilacz Gw Instek PSP-405) diody przymocowanej do stolika pomiarowego. Otrzymane światło diody poprowadzono przez soczewkę ( $\varnothing 30 \text{ mm}$ ) i monochromator (Shamrock SR-303i) do szczeliny wejściowej ( $50 \mu\text{m}$ ) kamery CCD (AndoriDus 12305) z czasem integracji 10 s. Wstępna kalibracja stolika pomiarowego i urządzeń wykonana została przy pomocy lasera o długości fali 405 nm.

#### 6.4.12 Badania katalityczne

Do badań aktywności katalitycznej wybrano reakcje utleniania cyklicznych i liniowych alkanów i alkoholi, cykloheksanu oraz cykloheksanolu za pomocą nadtlenu wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub wodoronadtlenku *tert*-butylu TBHP w obecności związków koordynacyjnych miedzi(II) jako katalizatorów. Pomiary przeprowadzano we współpracy z zespołem profesora Georgiy B. Shul'pina z Rosyjskiej Akademii Nauk w Moskwie.

Katalizatory rozpuszczano w acetonitrylu i wprowadzano do cylindrycznych zbiorników Pyrex wyposażonych w termostat i mieszadło, w których znajdował się acetonitrylowy roztwór utlenianego substratu. Następnie dodano wodny roztwór  $\text{H}_2\text{O}_2$  (o stężeniu 50%) lub TBHP (70%). Całkowita objętość mieszaniny reakcyjnej wynosiła 2,5 lub  $5 \text{ cm}^3$ . Warunki reakcji były łagodne, nie używano zwiększonego ciśnienia ani gazów obojętnych (całość przeprowadzano ze swobodnym dostępem powietrza), w temperaturze  $50\text{--}70^\circ\text{C}$ . Analizę składu mieszaniny poreakcyjnej przeprowadzano przy pomocy chromatografów gazowych: DANI-86.10 (kolumna kapilarna o długości 50 m i średnicy 0,25 mm, Carbowax 20M) gdzie gazem nośnym był hel, LKhM-80-6 (kolumna o długości 2 m, 5% Carbowax 1500, 0,25–0,315 mm Inerton AW-HMDS), gdzie gazem nośnym był argon oraz chromatograph-3700 (kolumna FFAP/OV-101 20/80 w/w,  $30\text{m} \times 0,2\text{mm} \times 0,3\mu\text{m}$ ), gdzie gazem nośnym był hel. Po zakończeniu reakcji do układu dodawano stałą trifenylfosfiny lub tiomocznika w nadmiarze, których zadaniem była redukcja powstających wodoronadtlenków alkilów. Skład otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej określano przed i po dodaniu reduktora, w celu obliczenia zarówno ilości powstałych wodoronadtlenków, jak i ilości alkoholi oraz aldehydów bądź ketonów występujących w badanej mieszaninie.

W celu określenia ilości acetofenonu powstałego w trakcie utleniania 1-fenyletanolu wykorzystano spektroskopię  $^1\text{H}$  NMR (Bruker AMX-400, 400 MHz). Do reakcji dodano

deuterowanego acetonu jako rozpuszczalnika, a stężenie acetofenonu obliczano na podstawie pola powierzchni pod pikiem grupy metylowej acetofenonu (2,6 ppm).

#### 6.4.13 Badania magnetyczne

Badania magnetyczne zostały przeprowadzone dla krystalicznych próbek kobaltu(II) **Co1–Co3** z użyciem magnetometru SQUID Quantum Design we współpracy z zespołem prof. Aliny Bieńko z Uniwersytetu Wrocławskiego oraz prof. Romanem Boča ze słowackiego Uniwersytetu im. Cyryla i Metodego w Trnawie. Pomiary z przyłożonym stałym zewnętrznym polu magnetycznym (DC) o wartości  $B_{DC} = 0,1$  T (poniżej 20 K) i 1,0 T (powyżej 20 K) wykonywano w zakresie temperatur 2–300 K. Pomiar magnetyzacji wykonano w stałej temperaturze 2 K lub 5 K w zakresie przyłożonego pola magnetycznego 0–7 T. Surowe dane pomiarowe poddano korekcji uwzględniając diamagnetyzm próbki jak również sposób mocowania próbki w aparaturze. Dopasowanie otrzymanych wyników eksperymentalnych wykonano za pomocą programu PHI<sup>243</sup>. Pomiary podatności magnetycznej w zmiennym polu magnetycznym (AC) wykonywano w temperaturze  $T = 1,8–5,8$  K przy zmiennych częstościach pola  $f = 0.1 – 1500$  Hz. Pozwoliło to na rejestrację dynamicznej podatności magnetycznej próbek, którą podzielić można na dwie składowe: rzeczywistą  $\chi'$ , zgodną w fazie z przyłożonym zmiennym polem magnetycznym, oraz urojoną  $\chi''$ , która przesunięta jest w fazie względem pola o  $\pi/2$ . Brak przyłożonego stałego zewnętrznego pola magnetycznego skutkował brakiem zaobserwowania sygnału dla składowej urojonej podatności magnetycznej  $\chi''$ , pomiary wykonano więc z przyłożeniem dodatkowego zewnętrznego stałego pola  $B_{DC} = 0,3$  T.

***PRZEDSTAWIENIE  
I OMÓWIENIE  
WYNIKÓW***

## 7. Charakterystyka strukturalna

Spośród wszystkich otrzymanych przeze mnie związków, dla 40 z nich zostały otrzymane monokryształy, co umożliwiło wykonanie badań rentgenowskiej analizy strukturalnej i wyznaczenie struktury krystalicznej tych związków. W zależności od liczby koordynacji centrum metalicznego wyróżnić można wśród nich trzy grupy: związki cztero-, pięcio- oraz sześćko-koordynacyjne. Przy omawianiu wyników badań strukturalnych zastosowałam właśnie to kryterium klasyfikacyjne, przyjmując, że pozwoli mi to uniknąć powtórzeń, a z drugiej strony umożliwi analizę porównawczą tych układów.

### 7.1 Związki czterokoordynacyjne – platyny(II), złota(III) oraz miedzi(II)

Liczbę koordynacji centrum metalicznego równą 4 potwierdzono w oparciu o badania rentgenowskiej analizy strukturalnej dla 7 związków Pt(II) (**Pt2–Pt8**), 7 związków Au(III) (**Au1–Au7**) oraz jednego związku Cu(II) (**Cu8**). We wszystkich tych połączeniach atom metalu wiąże się z trzema atomami azotu (N(1), N(2), N(3)) liganda terpirydynowego oraz jednym atomem chloru.

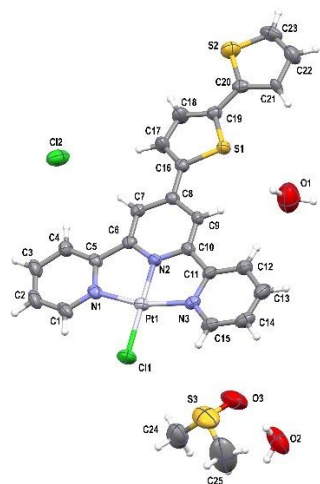
Jednostki asymetryczne związków platyny(II), obejmujące kation koordynacyjny  $[\text{PtCl}(4'\text{-R-terpy})]^+$ , jednoujemny anion jako przeciwjon (dla **Pt2** jest to jon chlorkowy  $\text{Cl}^-$ , dla **Pt3** – tetrafenyloboranowy  $\text{BPh}_4^-$ , natomiast dla związków **Pt4–Pt8** przeciwjonem jest triflat  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) oraz w przypadku związku **Pt2** i **Pt3** również cząsteczki rozpuszczalnika (dwie cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  i jedną DMSO dla **Pt2** oraz jedną cząsteczkę acetonitrylu dla **Pt3**) prezentuje Rysunek 26. Natomiast najważniejsze parametry strukturalne, długości wiązań i miary kątów omawianych związków Pt(II), przedstawiono w Tabelach S1–S2 (Aneks).

We wszystkich tych związkach kation koordynacyjny  $[\text{PtCl}(4'\text{-R-terpy})]^+$  wykazuje geometrię zbliżoną do płaskokwadratowej. W celu dokładniejszego określenia odchylenia geometrii czterokoordynacyjnego jonu kompleksowego od geometrii idealnego kwadratu wyliczone zostały parametry  $\tau_4$  oraz  $\tau'_4$ :

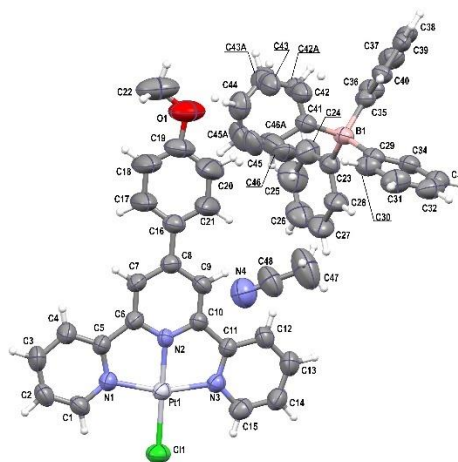
$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta}$$
$$\tau'_4 = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta}$$

$\beta$  oraz  $\alpha$  – dwa najwyższe kąty walencyjne centrum koordynacji (gdzie  $\beta > \alpha$ )

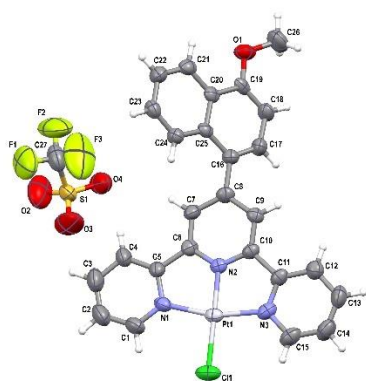
$\theta = \cos^{-1}\left(-\frac{1}{3}\right)$  – kąt tetraedyczny.



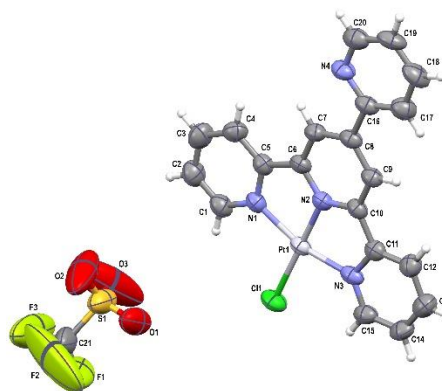
**Pt2**



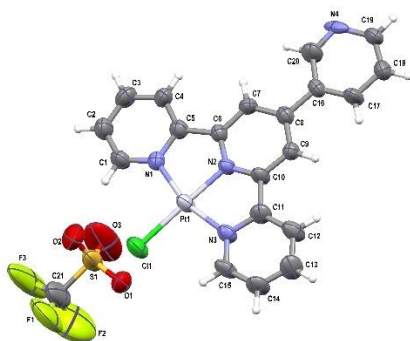
**Pt3**



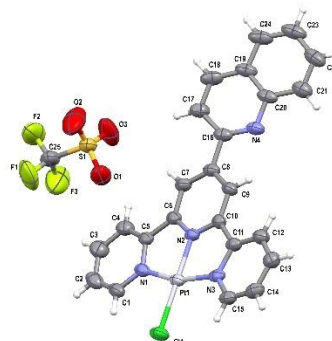
**Pt4**



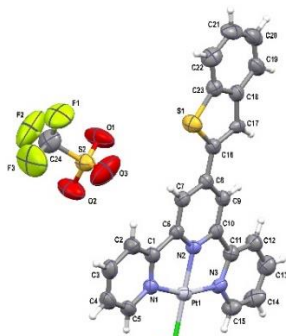
**Pt5**



**Pt6**



**Pt7**



**Pt8**

**Rysunek 26.** Jednostki asymetryczne otrzymanych związków koordynacyjnych platyny(II).

Dla idealnej geometrii płasko-kwadratowej  $\tau_4$  oraz  $\tau'_4$  mają wartość 0, a dla geometrii tetraedrycznej – wartość 1. Wartości różne od zera lub jeden wskazują na zaburzenie geometrii jonu kompleksowego względem odpowiedniej idealnej geometrii oczekiwanej dla związków koordynacyjnych o L.K. = 4.<sup>244,245</sup> Otrzymane dla związków **Pt2–Pt8** wartości  $\tau_4$  i  $\tau'_4$  zestawiono w Tabeli 14, w której dodatkowo zawarto porównanie z analogicznymi, znanymi w literaturze związkami o strukturze  $[\text{PtCl}(4'\text{-R-terpy})]\text{X}$ . Związki **Pt2–Pt8** przyjmują wartości z przedziału 0,13–0,15 dla  $\tau_4$  oraz 0,08–0,10 dla  $\tau'_4$ . Najbliższy idealnej geometrii kwadratu jest **Pt2**, natomiast najwyższymi odchyleniami, również wśród analogów literaturowych, charakteryzuje się **Pt4** (Tabela 14). Obserwowane odchylenia od wyidealizowanej geometrii płaskiego kwadratu w głównej mierze przypisać można trójkleszczowej koordynacji liganda terpyrydynowego do jonu centralnego. Powstające w wyniku koordynacji liganda terpyrydynowego do jonu metalu dwa pierścienie pięciocłonowe powodują wyraźne odchylenie kątów od wartości  $90^\circ$ . Kąty chwyty (z ang. *bite angles*) N(1)–Pt(1)–N(2) i N(2)–Pt(1)–N(3) przyjmują wartości niższe ( $80,7\text{--}81,7^\circ$ ), podczas gdy kąty Cl(1)–Pt(1)–N(1) i Cl(1)–Pt(1)–N(3) są wyraźnie wyższe ( $98,4\text{--}99,7^\circ$ ) od kąta prostego. Drugim obserwowanym efektem trójkleszczowej koordynacji liganda heterocyklicznego jest skrócenie wiązania jonu Pt(II) z azotem centralnego pierścienia pirydynowego (Pt(1)–N(2)) w stosunku do wiązań Pt(1)–N(1) oraz Pt(1)–N(3) z udziałem pierścieni bocznych. Jest to cecha typowa dla płasko-kwadratowych związków koordynacyjnych metali przejściowych zawierających jon metalu o konfiguracji elektronów walencyjnych  $d^8$  i trójkleszczowo skoordynowany ligand 4'-R-terpy.



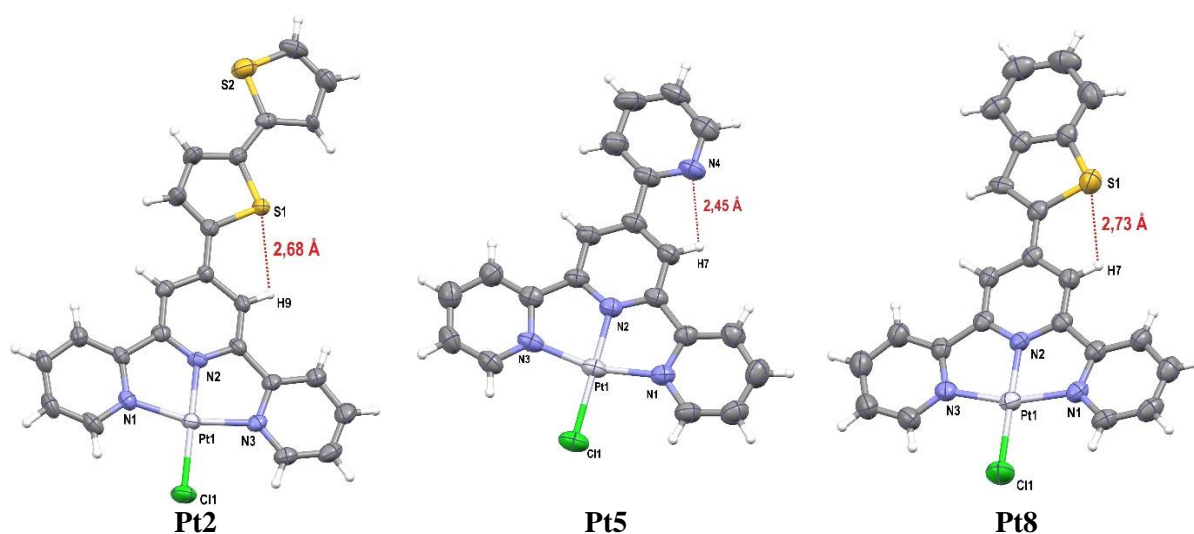
**Tabela 14.** Wybrane parametry strukturalne otrzymanych związków Pt(II) oraz przykładów związków typu  $[Pt(4'-R-terpy)Cl]^+X^-$  (gdzie  $X^- = Cl^-, BF_4^-$  lub  $CF_3SO_3^-$ ) występujących w literaturze.

Związek	Pt–N <sub>centralnej</sub> pirydyny (Å)	Pt–N <sub>bocznej</sub> pirydyny (Å)	Pt–Cl (Å)	N <sub>centralnej</sub> pirydyny – Pt – N <sub>bocznej</sub> pirydyny [°]	Pt ... Pt (Å)	kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia bocznych pirydyn względem centralnej pirydyny [°]	$\tau_4$	$\tau'_4$	warstwowe upakowanie cząsteczek	rozpuszczalnik w sieci krystalicznej	lit.
Pt2	1,938(4)	2,017(5) 2,019(5)	2,2963(15)	81,19(19) 81,44(19)	3,5908(3)	6,23* 1,99**	2,44 3,11	0,13	0,08	+	DMSO, 2H <sub>2</sub> O	–
Pt3	1,943(4)	2,015(4) 2,017(4)	2,3010(14)	80,70(15) 80,94(15)	3,4990(3)	10,39	2,05 2,09	0,14	0,08	–	CH <sub>3</sub> CN	–
Pt4	1,927(5)	2,006(6) 2,004(6)	2,2906(18)	80,7(2) 81,7(2)	4,7735(5)	39,79	2,50 3,36	0,15	0,10	–	–	–
Pt5	1,938(5)	2,010(5) 2,014(6)	2,3110(16)	81,1(2) 81,1(2)	3,3821(4)	3,56	1,98 3,64	0,14	0,10	+	–	–
Pt6	1,947(7)	2,032(8) 2,006(8)	2,304(2)	81,6(3) 81,1(3)	3,4373(8)	1,33	1,51 2,14	0,13	0,08	+	–	–
Pt7	1,934(3)	2,016(4) 2,010(4)	2,3046(10)	81,45(14) 80,83(14)	3,3903(2)	26,03	3,41 3,46	0,13	0,08	–	–	–
Pt8	1,931(3)	2,015(4) 2,018(4)	2,2961(14)	81,11(15) 81,19(15)	7,0245(8)	0,93	1,27 4,22	0,13	0,08	–	–	–
[PtCl(terpy)]Cl · H <sub>2</sub> O	1,938(2)	2,019(2) 2,022(2)	2,2983(8)	81,26(9) 81,28(9)	4,2169(4)	–	2,07 2,60	0,12	0,07	–	2H <sub>2</sub> O	246
[PtCl(terpy)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,929(3)	2,019(5) 2,029(5)	2,307(1)	80,7(2) 81,1(2)	3,3285(6)	–	2,78 2,98	0,14	0,08	–	–	128
[PtCl(OH-terpy)]Cl · 2H <sub>2</sub> O	1,944(3)	2,019(2) 2,024(2)	2,3034(9)	80,7(1) 81,5(1)	3,3960(3)	–	1,12 5,36	0,13	0,08	+	2H <sub>2</sub> O	247
[PtCl(COOH-terpy)]Cl · H <sub>2</sub> O	1,949(7)	2,020(5) 2,031(5)	2,307(2)	81,1(2) 81,3(2)	3,439(2)	–	0,93 2,21	0,13	0,08	+	H <sub>2</sub> O	248
[PtCl(NHCH <sub>3</sub> -terpy)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,92(1)	2,02(1) 2,06(1)	2,309(3)	80,2(5) 80,9(5)	3,2728(5)	–	1,01 1,90	0,14	0,09	–	–	124
[PtCl(N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]Cl	1,934(4)	2,011(5) 2,011(5)	2,308(2)	81,0(2) 81,0(2)	5,3006(4)	5,08	2,39 2,86	0,14	0,09	–	–	249
[PtCl(2-tolyl-terpy)]BF <sub>4</sub>	1,935(8)	2,02(1) 2,02(1)	2,294(4)	80,6(4) 81,8(4)	3,573(9)	68,43	2,65 2,85	0,13	0,08	–	–	120
[PtCl(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,929(4)	2,016(4) 2,025(4)	2,299(1)	80,9(2) 81,1(2)	3,5707(5)	10,50	2,87 5,90	0,13	0,08	–	–	250
[PtCl(4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,931(7)	2,017(7) 2,019(8)	2,299(3)	80,4(3) 81,0(3)	3,5700(5)	9,49	3,11 5,87	0,13	0,08	–	–	250
[PtCl(2,4-F <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]Cl · 2H <sub>2</sub> O · DMSO	1,944(8)	2,012(8) 2,013(7)	2,284(3)	80,9(3) 81,2(3)	4,4616(5)	40,19	1,41 1,64	0,13	0,08	–	DMSO, 2H <sub>2</sub> O	251
[PtCl(nimph-terpy)](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,938(2)	2,021(3) 2,020(3)	2,3091(8)	80,8(1) 81,1(1)	3,2890(3)	43,11	5,59 5,65	0,13	0,08	–	–	252

\* wartość dla kąta dwuściennego pomiędzy płaszczyzną pierścienia pirydyny N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10) a pierścieniem tiofenylowym S(1)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)

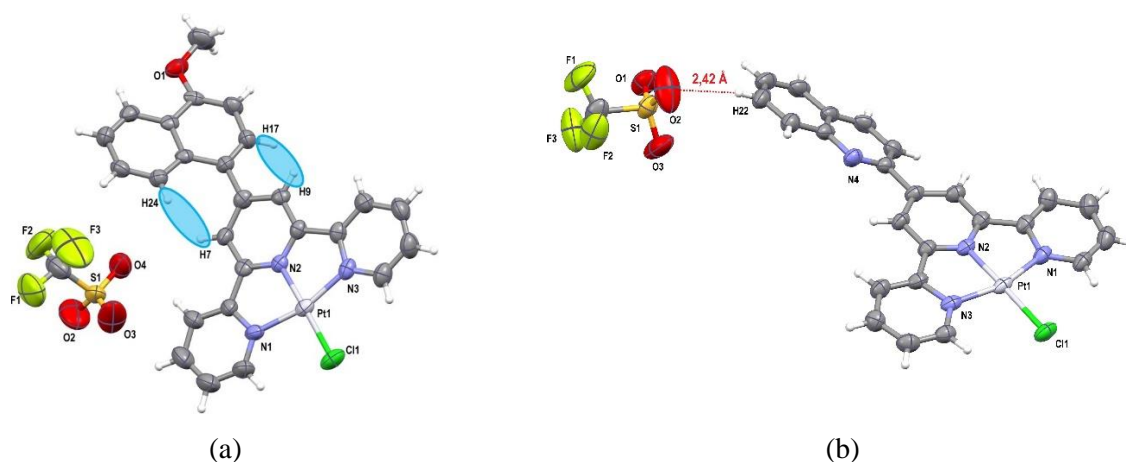
\*\* wartość dla kąta dwuściennego pomiędzy płaszczyzną pierścienia pirydyny N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10) a pierścieniem tiofenylowym S(2)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)

Pierścienie bocznych pirydyn 2,2':6',2''-terpirydyny odchylone są od płaszczyzny centralnego pierścienia zaledwie o 1,27–4,22°, tworząc płaską strukturę rdzenia *terpy*. Wyraźne różnice obserwuje się natomiast w zakresie kątów dwuściennych pomiędzy płaszczyzną podstawnika a płaszczyzną centralnego pierścienia pirydynowego 2,2':6',2''-terpirydyny. Kąty te wahają się od 0,93° dla **Pt8** do 39,79° dla **Pt4**. Niski kąt skręcenia podstawnika względem rdzenia terpirydynowego w związku **Pt8** można przypisać tworzeniu się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego C(7)–H(7)•••S(1). Również i dla związków **Pt2**, oraz **Pt5** stosunkowo mały kąt (odpowiednio 6,23° i 3,56°) jest rezultatem tworzenia się słabych wiązań wodorowych, odpowiednio C(9)–H(9)•••S(1) dla **Pt2** oraz C(7)–H(7)•••N(4) dla **Pt5** (Rysunek 27).



**Rysunek 27.** Wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe w **Pt2**, **Pt5** i **Pt8**, odpowiedzialne za mały kąt skrętu pomiędzy podstawnikiem a płaskim rdzeniem terpy.

Największy kąt skrętu obserwuje się w przypadku **Pt4** (39,79°) i w dużym stopniu uwarunkowany jest odpychaniem pomiędzy atomami wodoru pierścienia naftyłowego i pirydyny (Rysunek 28a). Związek **Pt7** natomiast wykazuje strukturę inną niż przewidywana. Na podstawie wyżej opisanego związku **Pt5**, u którego wiązanie wewnątrzcząsteczkowe C(7)–H(7)•••N(4) powoduje niski kąt skrętu podstawnika oczekiwać można dla **Pt7** zależności analogicznej. Jednakże, pomimo posiadania w pierścieniu podstawnika R atomu azotu zdolnego do utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania C(9)–H(9)•••N(4), związek **Pt7** wykazuje znaczny kąt skręcenia płaszczyzny podstawnika: 26,03°. Jest to spowodowane powstawaniem wiązania wodorowego C(22)–H(22)•••O(2), powstającego pomiędzy jednym z atomów wodoru podstawnika a tlenem anionu CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup> (Rysunek 28b). Wiązanie wodorowe z udziałem silniej elektroujemnego tlenu jest preferowane bardziej niż wiązanie wodorowe z azotem, do tego stopnia, że powoduje ono skręcenie płaszczyzny podstawnika R.



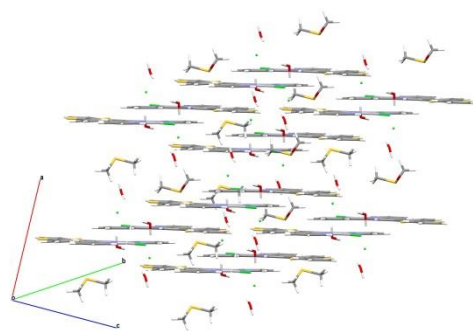
**Rysunek 28.** Odpychające oddziaływanie pomiędzy atomami wodoru w **Pt4** (a), oraz wiązanie wodorowe w **Pt7** (b), wywołujące duży kąt skrętu pomiędzy podstawnikiem a płaskim rdzeniem terpy.

Analiza upakowania kationów [PtCl(4'-R-terpy)]<sup>+</sup> i przeciwjonów X<sup>-</sup> w sieci krystalicznej (Rysunek 29) pozwala zauważyć następujące zależności:

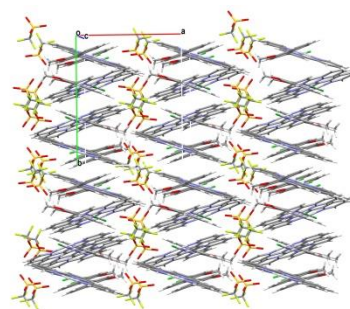
1) Związki **Pt2**, **Pt5** oraz **Pt6** charakteryzujące się małymi kątami dwusiecznymi między płaszczyzną podstawnika R (odpowiednio 6,23°; 3,56° i 1,33°) wykazują ułożenie warstwowe, a kationy [PtCl(4'-R-terpy)]<sup>+</sup> układają się w kolejnych warstwach względem siebie w sposób głowa-do-ogona. Płaska struktura kationów [PtCl(4'-R-terpy)]<sup>+</sup> sprzyja powstawaniu oddziaływań  $\pi\cdots\pi$  pomiędzy pierścieniami aromatycznymi prawie płaskiego liganda 4'-R-terpy (Rysunek 28).

2) W strukturach krystalicznych związków **Pt4**, **Pt7** i **Pt8** zarówno kationy [PtCl(4'-R-terpy)]<sup>+</sup> jak i przeciwjony CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> układają się w kolumny, występujące naprzemiennie i oddziałujące ze sobą przez oddziaływania wodorowe. Dominującą rolę w obrębie kolumn opartych na kationach [PtCl(4'-R-terpy)]<sup>+</sup> wydają się odgrywać oddziaływania  $\pi\cdots\pi$  pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, a w przypadku **Pt7** dodatkowe oddziaływania Cl $\cdots\pi$ . Z kolei aniony łączą się z kationami w głównej mierze poprzez wiązania wodorowe typu C-H $\cdots$ O.

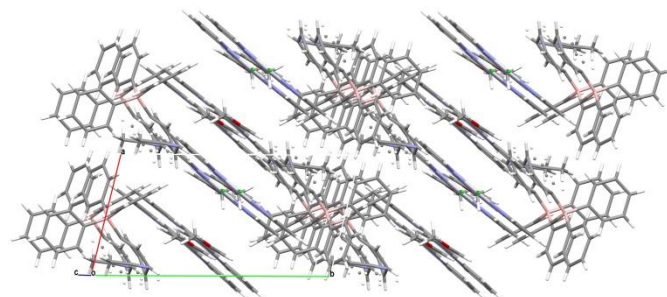
3) **Pt3** jest jedynym przedstawicielem związków zawierających jako przeciwjon duży pod względem objętościowym anion tetrafenyloboranowy. Podobnie jak w przypadku **Pt4**, **Pt7** i **Pt8**, obserwuje się naprzemiennie kolumny kationów i anionów. Kationy [PtCl(4'-R-terpy)]<sup>+</sup> w obrębie kolumny tworzą dimery poprzez oddziaływanie Cl $\cdots\pi$  środkowego pierścienia rdzenia terpyridynowego, które następnie oddziałują z sąsiadującą kolumną anionów BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> poprzez oddziaływanie C-H $\cdots\pi$ . Zarówno w kolumnach opartych na kationach jak i anionach brak jest oddziaływań  $\pi\cdots\pi$ .



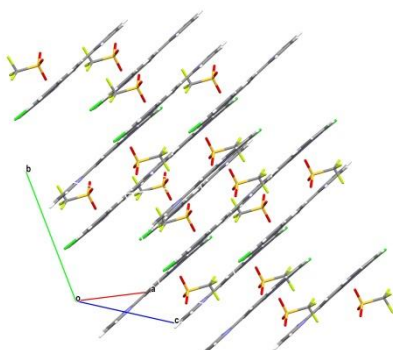
**Pt2**



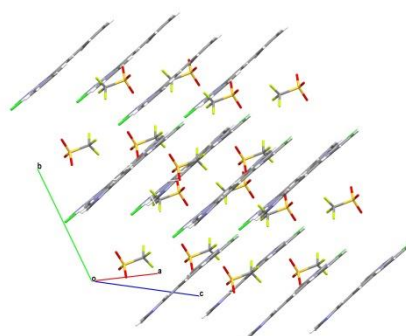
**Pt4**



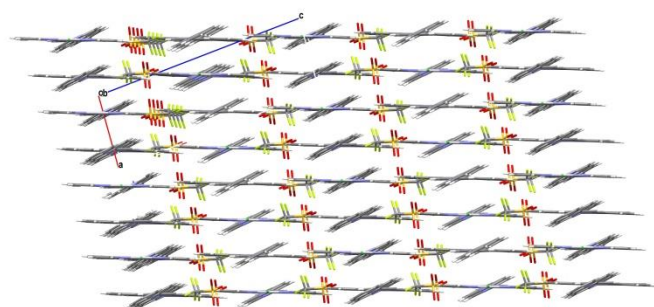
**Pt3**



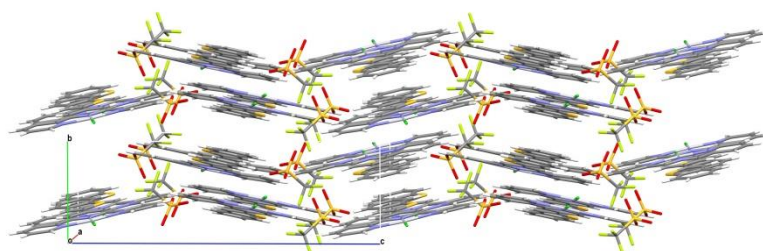
**Pt5**



**Pt6**



**Pt7**

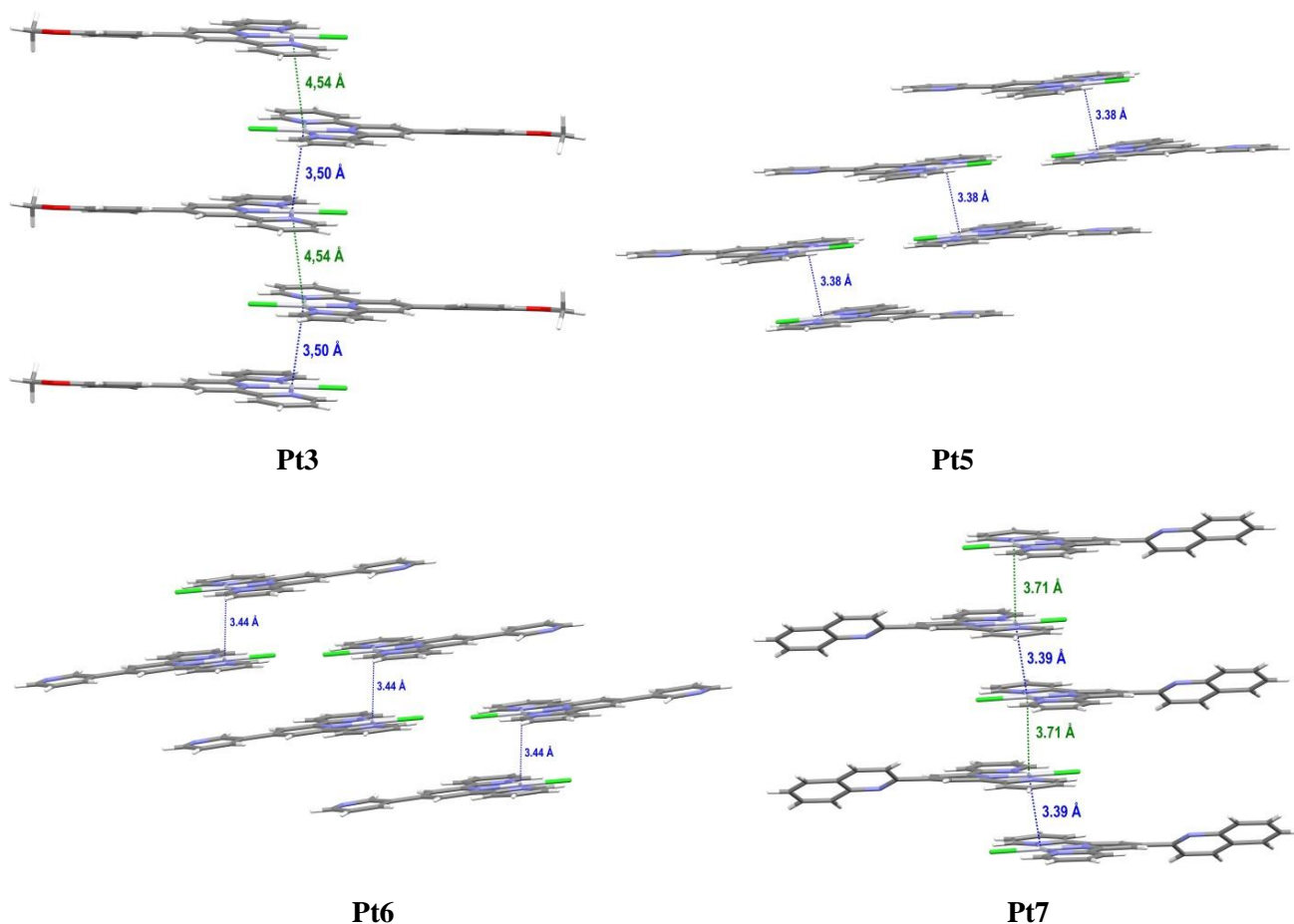


**Pt8**

**Rysunek 29.** Upakowanie w sieci krystalicznej dla otrzymanych związków Pt(II).

W przypadku związków **Pt3**, **Pt5**, **Pt6** oraz **Pt7** stwierdzono również występowanie międzycząsteczkowych oddziaływań metalofilowych Pt•••Pt, często obserwowanych wśród związków platyny(II) z ligandami *terpy*.<sup>253</sup> Na ich obecność wskazują Pt•••Pt odległości mniejsze niż 3,5 Å (Rysunek 30). Tworzenie się w tych układach dimerów bądź form łańcuchowych spowodowane jest nakładaniem się orbitali  $d_z^2$  sąsiadujących atomów platyny, a w mniejszym stopniu również oddziaływaniami stakingowymi  $\pi$ ••• $\pi$  sąsiadujących ligandów.<sup>254</sup> Ich obecność w sieci krystalicznej często znajduje również odzwierciedlenie w badaniach fotoluminescencyjnych tych związków w roztworze. Obserwuje się wtedy występowanie dwóch pasm emisyjnych, pochodzących odpowiednio od formy monomerycznej oraz zagregowanej. Z punktu widzenia interkalacji związku z DNA oddziaływania Pt•••Pt są jednak niekorzystne, gdyż utrudniają powstanie oddziaływania platyny z tlenem O(6) guaniny.<sup>255</sup>

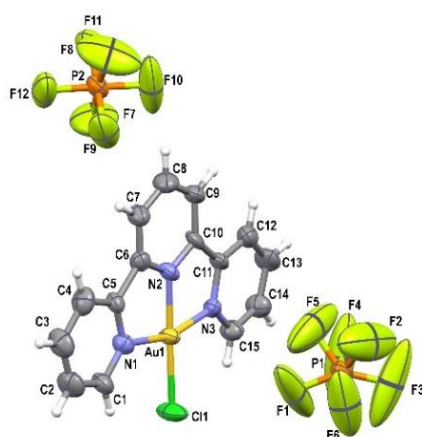
Szczegółowy opis oddziaływań międzycząsteczkowych w strukturach krystalicznych przedstawionych związków Pt(II) (**Pt2–Pt8**) zamieszczony został w Tabelach S3-S5 w Aneksie.



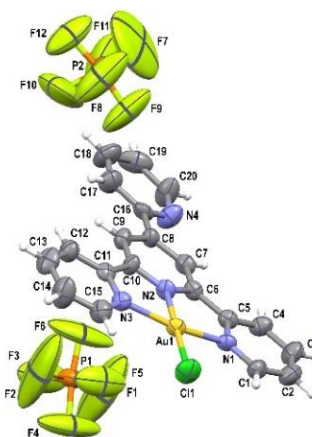
**Rysunek 30.** Oddziaływania metalofilowe Pt•••Pt w otrzymanych kompleksach platyny(II).



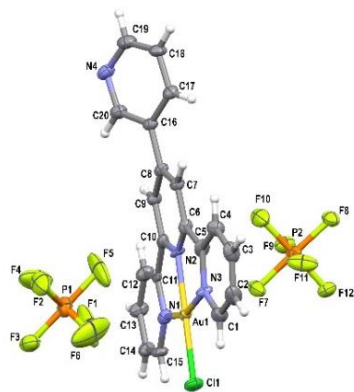
Otrzymane struktury związków Au(III) przedstawiono na Rysunku 31. Jednostki asymetryczne kompleksów złota(III) zawierają jon koordynacyjny  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})]^{2+}$  oraz przeciwjony  $\text{PF}_6^-$  w stosunku molowym 1:2. Związki **Au4**, **Au5** i **Au6** posiadają dodatkowo w jednostce asymetrycznej cząsteczkę rozpuszczalnika – acetonitrylu. Związek **Au1**, nie posiadający podstawnika R (z niepodstawioną 2,2':6',2''-terpirydyną) otrzymano jako związek porównawczy dla określenia efektu podstawnika R na właściwości badanych kompleksów.



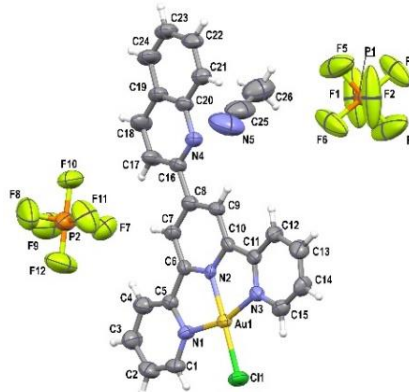
**Au1**



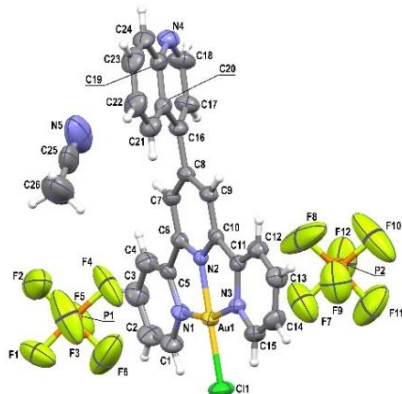
**Au2**



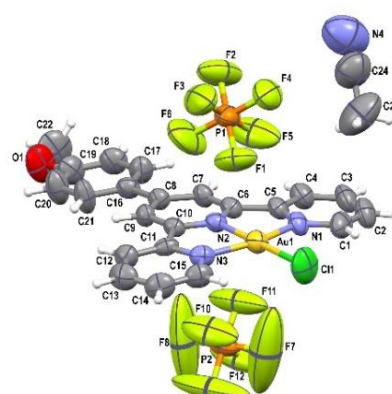
**Au3**



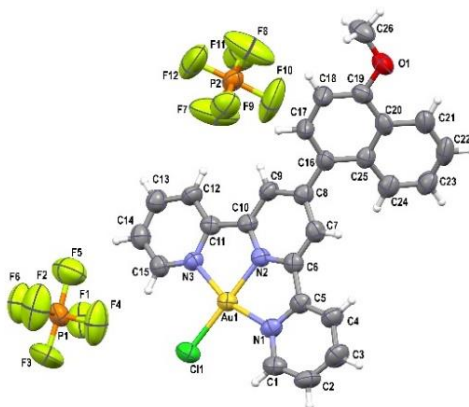
**Au4**



**Au5**



**Au6**



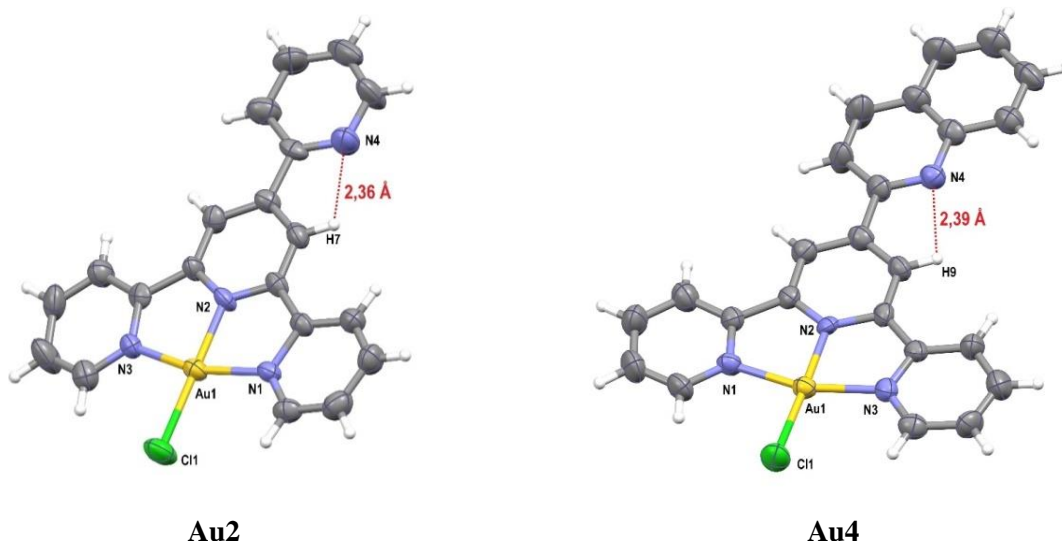
**Au7**

**Rysunek 31.** Jednostki asymetryczne otrzymanych związków koordynacyjnych złota(III).

Parametry strukturalne przedstawionych związków koordynacyjnych złota(III) oraz najważniejsze długości wiązań i miary kątów przedstawiono w Tabelach S6–S7 (Aneks). Zarówno wartości wiązań jak i kątów dla wszystkich otrzymanych przeze mnie związków Au(III) są zbliżone do wartości literaturowych dla znanych związków o podobnej budowie, co przedstawiono w Tabeli 15. Dla wszystkich siedmiu związków wartości parametrów  $\tau_4$  oraz  $\tau'_4$  są zbliżone do zera ( $\tau_4$  w zakresie od 0,12 dla **Au2** do 0,14 dla **Au4**;  $\tau'_4$  w zakresie od 0,07 dla **Au2** do 0,09 dla **Au4**). Co ciekawe, związek **Au2** charakteryzuje się najniższymi wartościami wśród dotychczas opisanych w literaturze związków tego typu (Tabela 15). Podobnie jak w przypadku związków platyny(II), i tutaj obserwowane są odchylenia miar kątów idealnej geometrii płaskiego kwadratu. Kąty N(1)–Au(1)–N(2) i N(2)–Au(1)–N(3) przyjmują wartości w zakresie 79,8–81,9°, natomiast kąty Cl(1)–Au(1)–N(1) i Cl(1)–Au(1)–N(3) wynoszą między 97,9–100,1°. Również i tutaj utworzenie trójkleszczowej koordynacji wymusza znaczne skrócenie wiązania Au–N(2) środkowego pierścienia terpyridyny w porównaniu do wiązań zewnętrznych pierścieni Au(1)–N(1) i Au(1)–N(3).

We wszystkich związkach Au(III), rdzeń terpyridynowy jest stosunkowo płaski - odchylenia pierścieni bocznych względem centralnego pierścienia pirydynowego wahają się w granicach 0,68–6,95°. Natomiast odchylenie podstawnika R względem tej płaszczyzny jest zróżnicowane. Dla związków **Au2** i **Au4** wartości te są niewielkie (4,97 i 3,15°), co najprawdopodobniej jest konsekwencją powstawania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego między azotem N(4) znajdującym się w podstawniku R a wodorem centralnej pirydyny (Rysunek 32). Dla pozostałych związków złota(III) kąt skręcenia jest zdecydowanie większy, przy czym najwyższe wartości osiąga dla podstawników wielopierścieniowych (**Au5** = 48,53 oraz **Au7** = 46,33°).





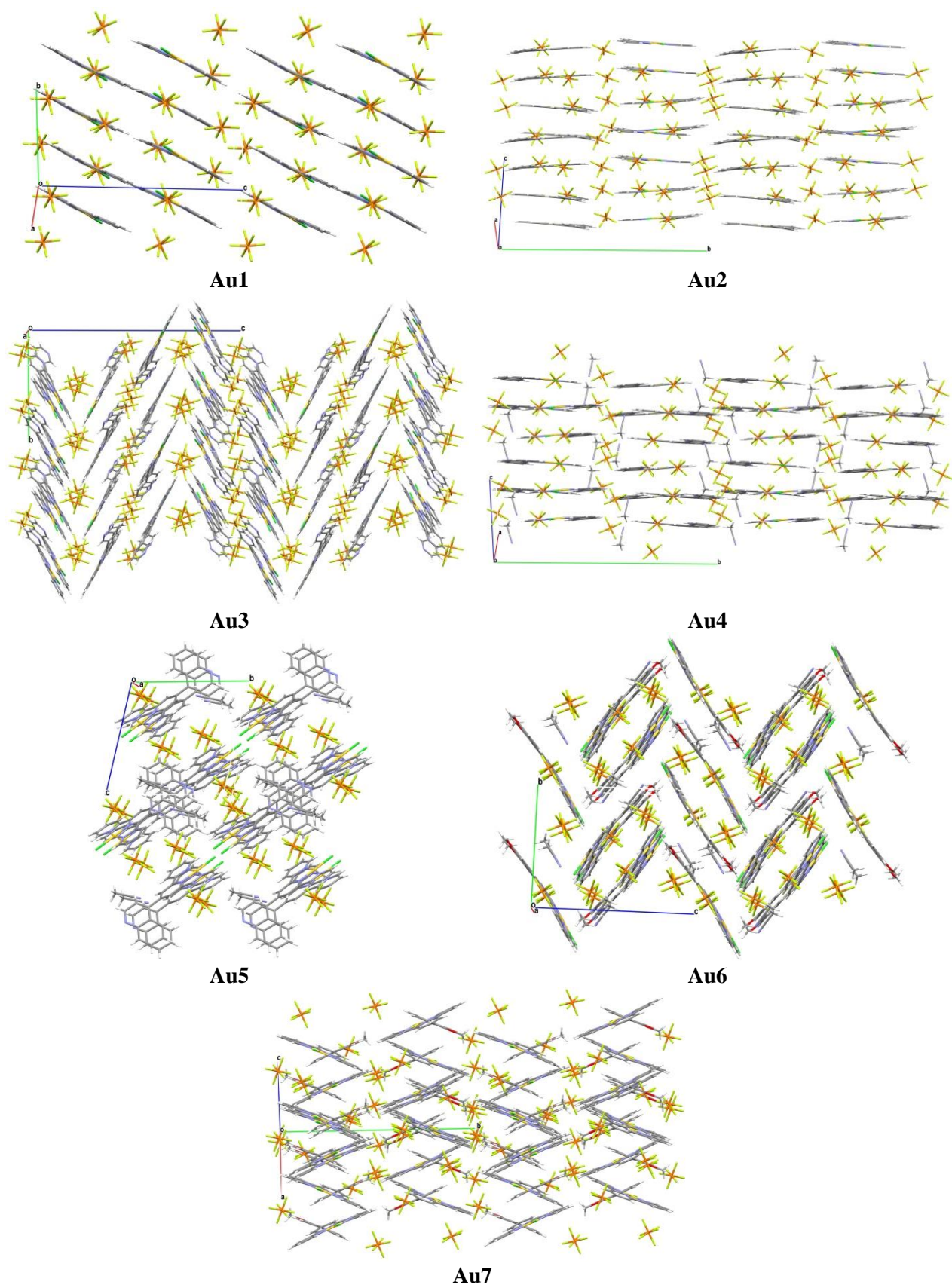
**Rysunek 32.** Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe w kationach **Au2** i **Au4**. Molekuły  $\text{PF}_6^-$  oraz  $\text{CH}_3\text{CN}$  pominięto dla przejrzystości rysunku.

Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną podstawnika a płaszczyzną centralnego pierścienia terpirydyny wydaje się mieć wpływ na sposób upakowania jonów  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})]^{2+}$  i  $\text{PF}_6^-$  w sieci krystalicznej. Istotne jest także występowanie innych oddziaływań, w szczególności licznych oddziaływań typu  $\text{P}\cdots\text{F}$  pomiędzy kationem koordynacyjnym  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})]^{2+}$  a przeciwjonem  $\text{PF}_6^-$ , jak również oddziaływania  $\text{Au}\cdots\text{Cl}$  oraz  $\pi\cdots\pi$ . W związkach **Au2** i **Au4** w których ligand 4'-R-terpy jest prawie płaski, jony kompleksowe  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})]^{2+}$  układają się w warstwy, natomiast układ „jodełki” potwierdzono w przypadku **Au3** oraz **Au6** (Rysunek 33). Z kolei, w związkach **Au5** i **Au7** o najsilniejszym skręceniu podstawnika względem płaszczyzny terpirydyny decydującą rolę wydają się odgrywać oddziaływania  $\pi\cdots\pi$  pomiędzy pierścieniami podstawnika R sąsiadujących jonów  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})]^{2+}$  (**Au5**) lub  $\text{Au}\cdots\text{Cl}$  tworzącego się z udziałem jednego z pierścieni podstawnika R w ligandzie terpirydynowym (**Au7**).

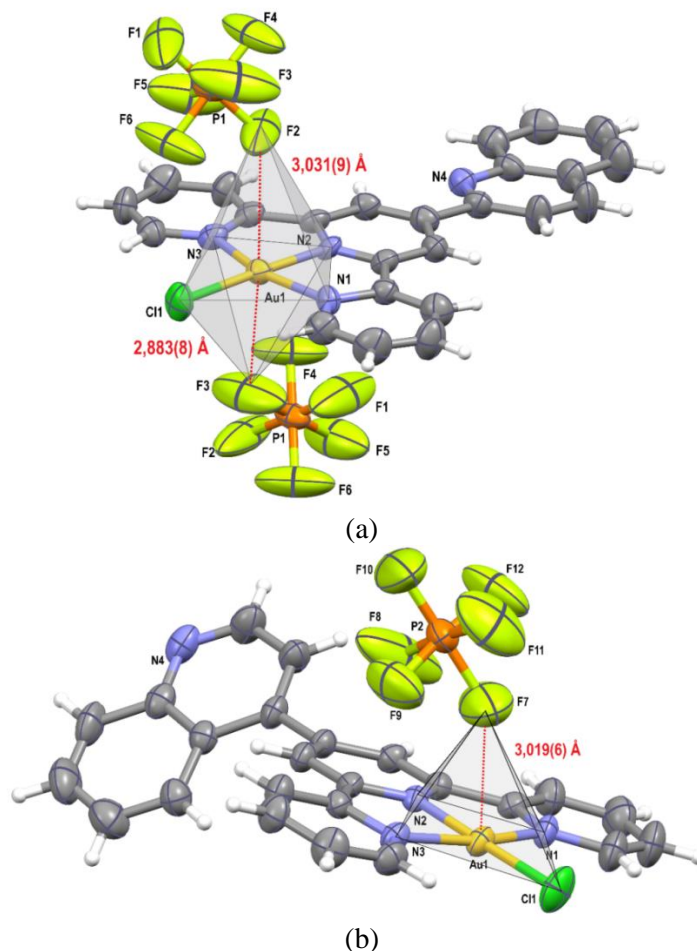
W większości badanych związków złota(III) stwierdzić też można występowanie słabych oddziaływań anionów  $\text{PF}_6^-$  z atomem złota(III). Wskazują na to odległości  $\text{Au}\cdots\text{F}$  przybierające wartości mniejsze niż suma promieni van der Waalsa dla obu atomów (3,13 Å).<sup>256,257</sup> Oddziaływania tego typu obserwowane były także dla innych, znanych z literatury związków złota(III) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny (Tabela 15). W przypadku związków (**Au2–Au4**), w których dwa przeciwjony oddziałują po dwóch stronach kationu  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})]^{2+}$  z jonem złota(III) tworzy się struktura pseudooktaedryczna<sup>256</sup> (Rysunek 34a).

**Tabela 15.** Wybrane parametry strukturalne otrzymanych oraz wybranych literaturowych związków Au(III).

Związek	Au–N <sub>centralnej</sub> pirydyny (Å)	Au–N <sub>bocznej</sub> pirydyny (Å)	Au–Cl (Å)	N <sub>centralnej</sub> pirydyny – Au – N <sub>bocznej</sub> pirydyny [°]	Au ••• F (Å)	Au ••• Au (Å)	kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia bocznych pirydyn względem centralnej pirydyny [°]	$\tau_4$	$\tau'_4$	warstwowe upakowanie cząsteczek	rozpuszczalnik w sieci krystalicznej	lit.
<b>Au1</b>	1,935(9)	2,014(9) 2,032(9)	2,253(3)	81,0(4) 81,9(4)	3,03(3) 3,25(2)	7,4852(7)	–	1,44 5,79	0,14	0,09	+	–	–
<b>Au2</b>	1,938(8)	2,020(8) 2,027(8)	2,257(3)	81,6(3) 81,3(3)	3,06(2) 3,07(1)	7,2833(6)	4,97	2,36 3,98	0,12	0,07	+	–	–
<b>Au3</b>	1,971(7)	2,047(8) 2,017(8)	2,257(3)	79,8(3) 82,1(3)	2,885(6) 3,11(1)	7,5803(7)	27,23	5,09 5,33	0,14	0,08	–	–	
<b>Au4</b>	1,955(5)	2,009(6) 2,029(6)	2,256(2)	81,3(2) 80,4(2)	2,883(8) 3,031(9)	7,3788(4)	3,15	1,35 2,42	0,14	0,09	+	CH <sub>3</sub> CN	–
<b>Au5</b>	1,950(5)	2,023(6) 2,019(6)	2,266(2)	81,6(2) 81,2(2)	3,019(6) 3,390(5)	7,3353(5)	48,53	0,68 5,40	0,13	0,08	–	CH <sub>3</sub> CN	–
<b>Au6</b>	1,945(5)	2,021(6) 2,024(6)	2,249(2)	81,0(2) 81,5(2)	3,049(7) 3,271(9)	8,3403(5)	7,14	3,41 5,47	0,13	0,08	–	CH <sub>3</sub> CN	–
<b>Au7</b>	1,954(5)	2,030(5) 2,007(5)	2,2490(2)	80,9(2) 81,5(2)	3,56(1) –	8,0750(5)	46,33	4,86 6,95	0,14	0,08	–	–	–
<b>[AuCl(4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	1,924(6)	2,020(7) 2,047(7)	2,2559(24)	80,1(3) 82,5(3)	–	7,047(1)	11,31	3,66 5,10	0,13	0,08	+	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	113
<b>[AuCl(terpy)]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	1,931(7)	2,029(6) 2,018(6)	2,269(2)	81,4 (3) 81,4 (3)	–	6,0572	–	1,51 3,99	0,14	0,10	–	H <sub>2</sub> O	230
<b>[AuCl(terpy)]<sub>2</sub>[AuCl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[AuCl<sub>4</sub>]</b>	1,941(8)	2,022(9) 2,030(8)	2,271(3)	81,3(4) 81,4(4)	–	6,1799	–	2,41 3,63	0,13	0,08	+	–	230
<b>[AuCl(terpy)(OH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	1,949(4)	2,009(5) 2,008(4)	–	81,2(2) 81,5(2)	–	6,059	–	1,34 2,48	0,14	0,10	+	–	258
<b>[AuCl(terpy)]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	1,950 (3)	2,021 (4) 2,025 (4)	2,2686 (11)	81,39 (15) 81,25 (15)	–	6,054	–	1,70 4,06	0,15	0,10	–	H <sub>2</sub> O	259
<b>[AuCl(terpy)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	1,947(3)	2,014(3) 2,028(3)	2,2574(10)	80,88(16) 81,53(16)	2,915(3) 3,130(2)	7,1442(7)	–	1,46 6,22	0,14	0,10	+	–	260
<b>[AuCl(terpy)](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1,954(4)	2,014(4) 2,026(4)	2,2711(12)	81,69(13) 81,36(13)	–	6,519(1)	–	3,53 3,64	0,14	0,10	+	–	260
<b>[AuCl(terpy)(4-dmap)](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1,934(5)	2,015(5) 2,013(4)	–	81,38(19) 81,53(19)	–	8,028(2)	–	1,57 1,74	0,14	0,10	–	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	261
<b>[AuCl(terpy)(OH)](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1,963(4)	2,020(5) 2,015(5)	–	81,2(2) 82,0(2)	–	6,423(2)	–	2,47 6,55	0,13	0,09	+	–	261
<b>[AuCl(terpy)(NH<sub>2</sub>pyCl)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	1,960(5)	2,031(5) 2,032(5)	–	80,9(2) 80,85(19)	–	8,4648(4)	–	5,54 7,92	0,16	0,11	–	–	262
<b>[AuCl(terpy)(NH<sub>2</sub>pymCl)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	1,947(11)	2,001(10) 2,014(11)	–	81,4(5) 81,5(5)	–	7,7599(6)	–	2,47 4,60	0,14	0,09	+	–	262
<b>[AuCl(terpy)(NH<sub>2</sub>pym)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	1,940(10)	2,023(10) 2,053(11)	–	80,8(4) 80,4(4)	–	7,4498(8)	–	3,40 3,92	0,14	0,09	–	–	262
<b>[AuCl(terpy)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	1,985(3)	2,028(3) 2,025(3)	–	80,88(11) 80,60(11)	3,148(2) 3,040(3)	7,0997(2)	–	1,42 4,41	0,14	0,08	–	CH <sub>3</sub> CN	256
<b>[AuCl(CH<sub>3</sub>S-terpy)](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1,945(7)	2,025(8) 2,018(8)	2,259(3)	81,4(3) 81,2(3)	–	7,8449(5)	–	1,64 1,96	0,13	0,08	+	–	263



**Rysunek 33.** Upakowanie w sieci krystalicznej dla otrzymanych związków Au(III).



**Rysunek 34.** Przykład słabego oddziaływania jonów  $\text{PF}_6^-$  z atomem  $\text{Au(III)}$  – struktura pseudooktaedryczna w **Au4** (a); struktura zaburzonej piramidy o podstawie kwadratu w **Au5** (b).

W związkach **Au1**, **Au5** i **Au6** stwierdzono natomiast występowanie oddziaływania tylko jednego jonu heksafluorofosforowego z atomem centralnym jonu  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})]^{2+}$  i można mówić tutaj o tworzeniu się struktury o geometrii zaburzonej piramidy kwadratowej<sup>260</sup> (Rysunek 34b). Tylko w przypadku **Au7** wzajemne ułożenie jonów  $\text{PF}_6^-$  i  $[\text{AuCl}(4'\text{-R-terpy})]^{2+}$  w sieci krystalicznej nie umożliwiało oddziaływań atomów fluoru z atomem złota, co może być wynikiem wysokiego skręcenia podstawnika R względem płaszczyzny terpirydyny. Charakterystyka słabych oddziaływań międzycząsteczkowych w strukturach krystalicznych przedstawionych związków została umieszczona w Tabelach S8–S10 (Aneks). W żadnym z otrzymanych związków  $\text{Au(III)}$  nie stwierdzono oddziaływań  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ . Najniższe odległości między poszczególnymi atomami złota w sieci krystalicznej wahały się od 7,2833(6) Å w **Au2** do 8,3403(5) Å w **Au6**. Są to wartości dużo wyższe niż suma promieni van der Waalsa dla atomów



złota(III) ( $3,6 \text{ \AA}$ )<sup>264</sup> oraz wyższe niż odległości dla których postuluje się oddziaływania aurofilowe (około  $3,7 \text{ \AA}$ ).<sup>265</sup>

Płaskokwadratową geometrię potwierdzono także w przypadku jednego kompleksu miedzi(II) – **Cu8**. Należy podkreślić, że związki tego typu należą do rzadkości. Dwuwartościowe kationy miedzi koordynując do trójkleszczowych N-donorowych ligandów tworzą zazwyczaj jedno- lub dwurdzeniowe związki z pięciokoordynacyjnymi centrami metalicznymi i wielościanami koordynacyjnymi o geometrii zaburzonej piramidy tetragonalnej (Rozdział 7.2). Przeszukiwanie bazy krystalograficznej CSD (wersja 5.41) wykazało istnienie zaledwie 7 związków typu  $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}\text{-trójkleszczowy ligand})(\text{halogen})]\text{Y}$ . Strukturę płasko-kwadratową, oprócz **Cu8**, wykazują jednak tylko dwa inne związki,  $[\text{CuBr}(\text{paphy})](\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>266</sup> oraz  $[\text{CuCl}(\text{bpimipy})](\text{PF}_6) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>267</sup> (Tabela 16). W pozostałych przypadkach, analiza upakowania kationów i anionów w sieci krystalicznej wykazuje powstanie preferowanych przez miedź(II) z ligandami triiminowymi połączeń pięciokoordynacyjnych o geometrii wydłużonej piramidy tetragonalnej.

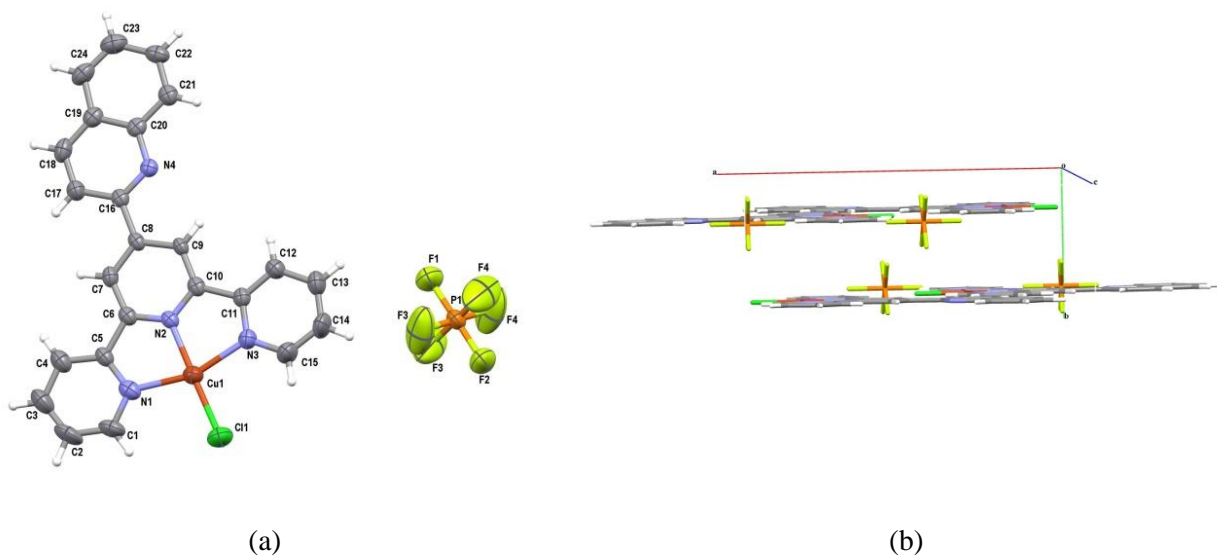
Jednostkę asymetryczną związku **Cu8** oraz upakowanie w sieci krystalicznej przedstawia Rysunek 35. Ze względu na fakt, że wszystkie atomy jonu kompleksowego  $[\text{CuCl}(\text{2-quin-terpy})]^+$  leżą na elemencie symetrii (płaszczyźnie symetrii prostopadłej do kierunku  $[010]$ ; Rysunek 36), kation  $[\text{CuCl}(\text{2-quin-terpy})]^+$  jest idealnie płaski, kąty dwuścienne pomiędzy płaszczyzną centralnego pierścienia terpyridyny a płaszczyzną podstawnika i płaszczyznami pierścieni bocznych wynoszą  $0$ .<sup>268</sup>

**Tabela 16.** Wybrane parametry strukturalne otrzymanego związku **Cu8** oraz analogicznych układów typu  $[\text{Cu}(\text{ligand } \text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}\text{-trójkleszczowy})(\text{halogen})]\text{Y}$  znanych z literatury.

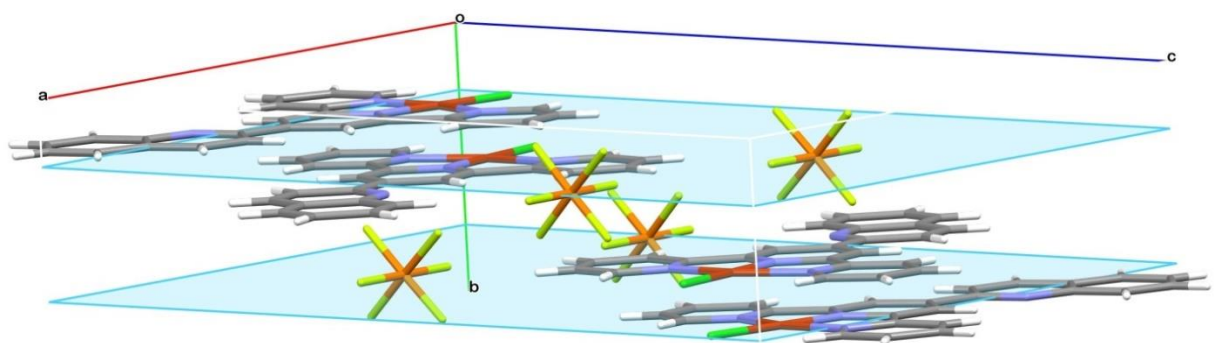
Związek	$\text{Cu} \cdots \text{Cu} \text{ (Å)}$	$\text{Cu-halogen}_{\text{eq}}^*$ (Å)	$\text{Cu-X}_{\text{ax}}^*$ (Å)	koordynacja	chromofor	$\tau_4^{**}$	$\tau_4'^{**}$	$\tau_5$	lit.
<b>Cu8</b>	6,627(1)	2,184(0)	–	4	$\text{CuN}_3\text{Cl}$	0,15	0,09	–	–
$[\text{CuBr}(\text{paphy})](\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,802(2)	2,331(1)	–	4	$\text{CuN}_3\text{Br}$	0,15	0,10	–	266
$[\text{CuCl}(\text{bpimipy})](\text{PF}_6) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$	9,622(2)	2,173(2)	–	4	$\text{CuN}_3\text{Cl}$	0,18	0,15	–	267
$[\text{CuCl}(\text{fur-terpy})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$	3,710(1)	2,198(1)	2,594(2)	4+1	$\text{CuN}_3\text{Cl} + \text{O}$	0,21	0,18	0,17	269
$[\text{CuCl}(\text{6-(meani)}_2\text{-terpy})](\text{ClO}_4)$	8,608(2)	2,256(2)	2,309(6)	4+1	$\text{CuN}_3\text{Cl} + \text{O}$	0,34	0,32	0,11	270
$[\text{CuCl}(\text{paphy})](\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,919(3)	2,216(4)	2,805(5)	4+1	$\text{CuN}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	0,23	0,21	0,12	266
$[\text{CuCl}(\text{micq})](\text{PF}_6)$	4,124(7)	2,2485(9)	2,627(1)	4+1	$\text{CuN}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	0,28	0,28	0,04	271
$[\text{CuCl}(\text{bipphepy})](\text{PF}_6)$	8,795(3)	2,1450(6)	2,645(1)	4+1	$\text{CuN}_3\text{Cl} + \text{F}$	0,17	0,10	0,35	272

\* indeksy dolne „ax” i „eq” oznaczają odpowiednio atomy znajdujące się w pozycji aksjalnej i ekwatorialnej względem płaszczyzny liganda NNN-triiminowego

\*\* dla związków o koordynacji typu 4+1 parametry  $\tau_4$  i  $\tau_4'$  liczone są z pominięciem wiązania aksjalnego.



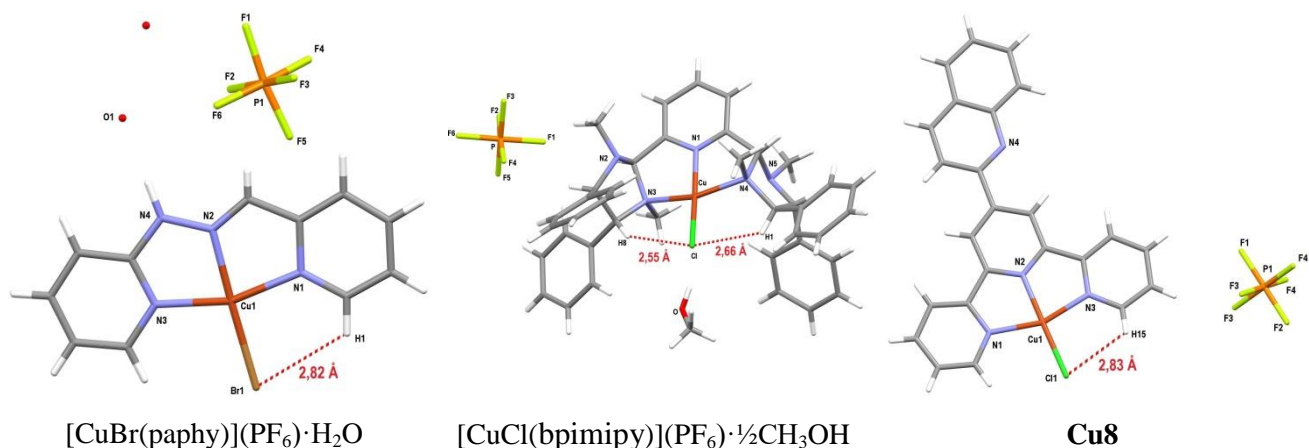
**Rysunek 35.** Związek **Cu8** (a) oraz ułożenie cząsteczek w komórce elementarnej (b).



**Rysunek 36.** Komórka elementarna **Cu8** wraz z płaszczyzną symetrii prostopadłą do kierunku [010].

Szczególną rolę w stabilizacji nietypowej, płasko-kwadratowej struktury związku miedzi(II) najprawdopodobniej można przypisać wewnątrzcząsteczkowym wiązaniom wodorowym pomiędzy atomem halogenu skoordynowanym z Cu(II) a wodorem/lub wodorami zewnętrznymi pierścieni liganda. Wydaje się to również potwierdzać analiza oddziaływań w dwóch pozostałych strukturach tego typu  $[\text{CuBr}(\text{paphy})](\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>266</sup>,  $[\text{CuCl}(\text{bpimipy})](\text{PF}_6) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>267</sup> (Rysunek 37).

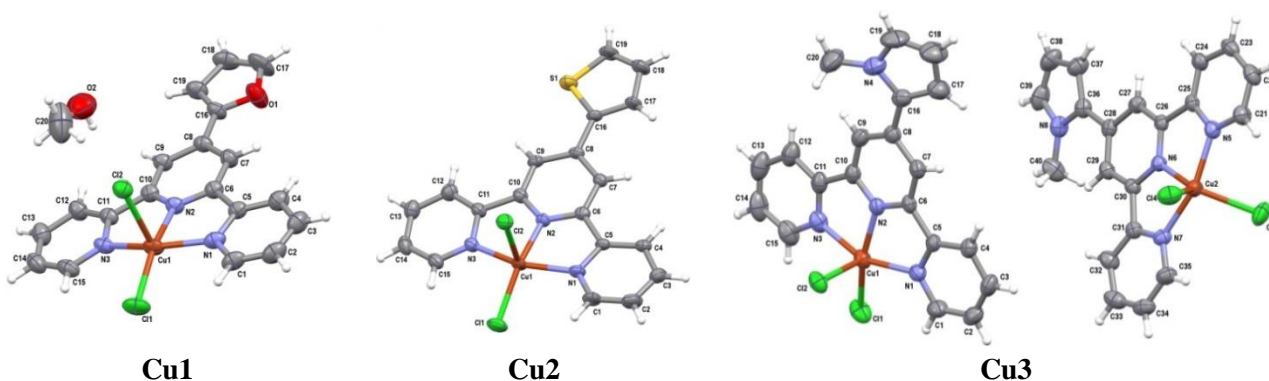
Szczegółowe dane strukturalne wraz z charakterystyką oddziaływań międzycząsteczkowych dla związku **Cu8** znajdują się w Tabelach S11 i S13 w Aneksie.



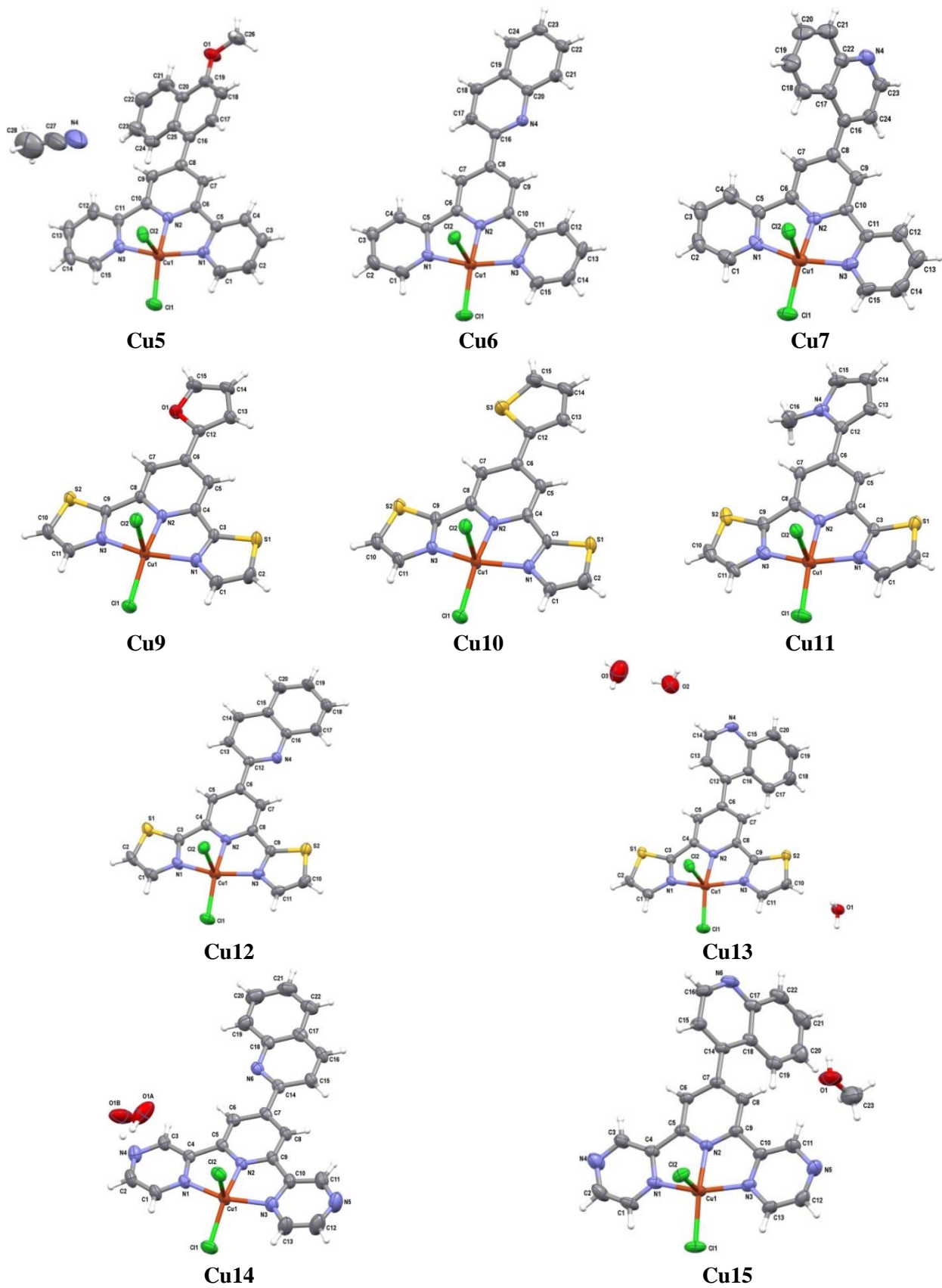
**Rysunek 37.** Wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe w płaskokwadratowych związkach miedzi(II).

## 7.2 Związki 5-koordynacyjne miedzi(II) i kobaltu(II)

Liczbę koordynacji centrum metalicznego równą 5 potwierdzono w przypadku 13 otrzymanych związków miedzi(II) oraz 3 związków kobaltu(II). We wszystkich tych połączeniach jon dwuwartościowego metalu skoordynowany jest z jednym ligandem triiminowym oraz dwoma ligandami chlorkowymi. Dla **Cu1**, **Cu5**, **Cu13–Cu15** oraz **Co3** w sieci krystalicznej dodatkowo występują cząsteczki rozpuszczalnika. Jednostki asymetryczne pięciokoordynacyjnych związków miedzi(II) i kobaltu(II) przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 38 i 39, a najważniejsze parametry strukturalne wraz z danymi literaturowymi dla analogicznych związków Cu(II) i Co(II) zebrano w Tabelach 17 i 18.



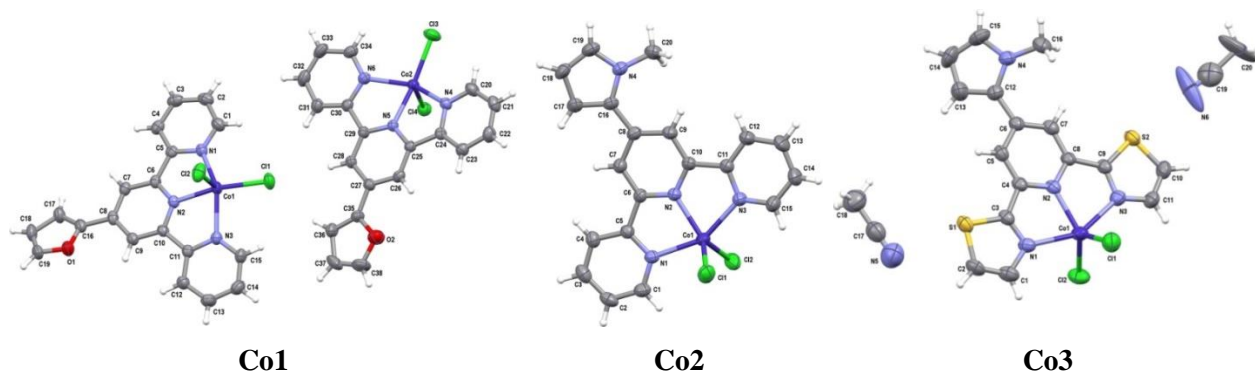




**Rysunek 38.** Jednostki asymetryczne otrzymanych pięciokoordynacyjnych związków miedzi(II).

Typowo dla związków koordynacyjnych z trójkleszczowymi ligandami triiminowymi typu 2,2':6',2''-terpirydyny, kąty N(1)–M(1)–N(2) oraz N(2)–M(1)–N(3) (M = Cu lub Co) są mniejsze niż kąt prosty (78–79° dla związków Cu(II) oraz 74–76° dla związków Co(II)), a sam rdzeń ligandów tworzy układ prawie płaski. Kąty dwuścienne między płaszczyznami pierścieni zewnętrznych a płaszczyzną centralnej pirydyny przyjmują wartości w granicach 1,5–8,5° dla związków Cu(II) oraz 1,0–13,4° dla związków Co(II). Natomiast kąty skręcenia płaszczyzny podstawnika R względem płaszczyzny centralnej pirydyny w otrzymanych związkach są zróżnicowane, od niskich (poniżej 10° dla **Cu1**, **Cu2**, **Cu6**, **Cu9**, **Cu10**, **Cu14** i **Co1B**), aż po wysokie (w granicach 30–55° dla **Cu7**, **Cu13**, **Cu15** i **Co3**). Podobnie jak dla poprzednio dyskutowanych związków Pt(II) i Au(III), kąty dwuścienne między płaszczyznami pierścieni podstawnika a płaszczyzną centralnej pirydyny są najwyższe dla ligandów posiadających podstawnik R *1-naph* lub *4-quin*, ze względu na silne odpychanie się wodorów pierścienia podstawnika i wodorów centralnej pirydyny. Z kolei, wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy atomem S lub N podstawnika R a wodorem centralnej pirydyny w strukturach **Cu2**, **Cu10** i **Cu14** zapewniają niewielkie wartości kątów skrętu (4–5°).

Porównanie parametrów strukturalnych dla analogicznych (zawierających ten sam ligand triiminowy) par pięciokoordynacyjnych związków miedzi(II) i kobaltu(II), **Cu1** i **Co1** (z ligandem *fur-terpy*), **Cu3** i **Co2** (*mepyr-terpy*) oraz **Cu11** i **Co3** (*mepyr-dtpy*), wykazuje, że kąty skręcenia podstawników R względem centralnej pirydyny są wyższe w przypadku związków kobaltu(II) niż miedzi(II).



**Rysunek 39.** Jednostki asymetryczne otrzymanych pięciokoordynacyjnych związków kobaltu(II).

**Tabela 17.** Wybrane parametry strukturalne otrzymanych pięciokoordynacyjnych związków Cu(II) oraz przykładów związków typu  $[\text{CuCl}_2(4'\text{-R-terpy})]$ ,  $[\text{CuCl}_2(4\text{-R-dtpy})]$  i  $[\text{CuCl}_2(4\text{-R-dppy})]$  występujących w literaturze.

$[\text{CuCl}_2(\text{terpy})]$ i $[\text{CuCl}_2(4'\text{-R-terpy})]$										
Związek	Cu–N <sub>centralnej</sub> pirydyny (Å)	Cu–N <sub>bocznej</sub> pirydyny (Å)	Cu–Cl (Å)	N <sub>centralnej</sub> pirydyny – Cu – N <sub>bocznej</sub> pirydyny [°]	$\tau_5$	wielścian geometrii koordynacji	kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia bocznych pirydyn względem centralnej pirydyny [°]	rozpuszczalnik w sieci krystalicznej	lit.
<b>Cu1</b>	1,941(2)	2,042(2) 2,045(2)	2,2176(8) 2,6007(8)	79,14(9) 79,52(9)	0,13	piramida kwadratowa	4,62	4,12 2,82	CH <sub>3</sub> OH	–
<b>Cu2</b>	1,939(3)	2,036(4) 2,050(4)	2,2274(13) 2,5631(13)	79,48(14) 78,87(14)	0,07	piramida kwadratowa	5,13	8,22 6,12	–	–
<b>Cu3</b>	1,950(2)	2,043(2) 2,051(2)	2,2424(8) 2,4894(8)	78,83(9) 78,70(9)	0,08	piramida kwadratowa	19,12	4,52 4,12	–	–
	1,955(2)	2,017(2) 2,023(2)	2,3034(8) 2,4008(8)	78,96(9) 79,20(9)	<b>0,46</b>	<b>bipiramida trygonalna</b>	11,82	3,82 1,52	–	–
<b>Cu5</b>	1,956(2)	2,044(2) 2,040(2)	2,2405(8) 2,4704(9)	78,55(9) 79,05(9)	0,01	piramida kwadratowa	30,02	7,02 8,37	CH <sub>3</sub> CN	–
<b>Cu6</b>	1,9536(19)	2,049(2) 2,059(2)	2,2254(7) 2,5300(7)	78,89(18) 79,23(18)	0,09	piramida kwadratowa	7,92	5,66 5,91	–	–
<b>Cu7</b>	1,947(4)	2,055(4) 2,052(5)	2,2289(15) 2,5050(15)	78,89(18) 79,23(18)	0,06	piramida kwadratowa	53,95	4,06 5,09	–	–
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{terpy})]</math></b>	1,9650(8)	2,0556(8) 2,0559(8)	2,2557(3) 2,4700(3)	78,97(3) 79,13(3)	0,03	piramida kwadratowa	–	2,16 4,91	–	85
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	1,949(6)	2,049 (6) 2,048(6)	2,231(2) 2,565(2)	79,50 79,55	0,08	piramida kwadratowa	–	0,99 4,57	H <sub>2</sub> O	273
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{Cl-terpy})]</math></b>	1,963(2)	2,041(2) 2,054(2)	2,2437(7) 2,4792(8)	78,8(1) 79,3(1)	0,01	piramida kwadratowa	–	2,64 5,50	–	160
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{CN-terpy})]</math></b>	1,954(2)	2,036(2) 2,040(2)	2,2394(8) 2,4672(8)	78,8(1) 79,2(1)	0,03	piramida kwadratowa	–	4,51 7,12	–	160
	1,967(2)	2,032(2) 2,040(2)	2,2381(8) 2,4424(8)	78,9(1) 79,0(1)	0,04	piramida kwadratowa	–	2,95 3,19	–	
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{COOH-terpy})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	1,950(1)	2,034(2) 2,048(2)	2,5920(6) 2,2007(6)	79,67(6) 79,24(6)	0,11	piramida kwadratowa	–	4,39 5,76	H <sub>2</sub> O	274
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{Ph-terpy})]</math></b>	1,958(2)	2,035(2) 2,043(2)	2,2469(7) 2,4410(7)	78,68(8) 79,01(8)	0,00	piramida kwadratowa	30,39	3,98 6,77	–	159
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{Ph-terpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	1,957(3)	2,037(4) 2,044(3)	2,251(2) 2,505(2)	78,7(1) 78,9(1)	0,05	piramida kwadratowa	9,16	3,81 5,62	2H <sub>2</sub> O	275
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{Ph-terpy})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}</math></b>	1,961(3)	2,036(3) 2,043(3)	2,2430(9) 2,4491(9)	78,6(1) 79,0(1)	0,05	piramida kwadratowa	27,08	4,43 5,67	CH <sub>3</sub> OH	275
	1,950(2)	2,045(3) 2,047(3)	2,247(1) 2,556(1)	79,0(1) 79,1(1)	0,11	piramida kwadratowa	27,15	4,21 4,88		

$[\text{CuCl}_2(2\text{-py-terpy})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	1,955(2)	2,038(2) 2,045(2)	2,2424(8) 2,4958(9)	78,98(9) 79,16(8)	0,03	piramida kwadratowa	5,97	2,63 9,07	$\text{CH}_3\text{OH}$	276
$[\text{CuCl}_2(2\text{-py-terpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,947(6)	2,032(9) 2,038(8)	2,231(2) 2,519(3)	79,6(3) 79,9(3)	0,07	piramida kwadratowa	1,98	2,62 3,95	$2\text{H}_2\text{O}$	277
$[\text{CuCl}_2(3\text{-py-terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,957(3)	2,049(3) 2,045(3)	2,247(1) 2,460(1)	78,9(1) 79,0(1)	0,04	piramida kwadratowa	25,02	4,94 5,39	$\text{H}_2\text{O}$	277
$[\text{CuCl}_2(4\text{-py-terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	1,941(2)	2,038(1) 2,038(1)	2,225(1) 2,579(1)	79,67(6) 79,67(5)	0,15	piramida kwadratowa	36,88	2,83 3,36	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	276
$[\text{CuCl}_2(2\text{-tolyl-terpy})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	1,942(2)	2,045(3) 2,042(3)	2,5094(8) 2,2374(8)	79,1(1) 79,3(1)	0,10	piramida kwadratowa	45,95	5,49 8,37	$\text{CH}_3\text{OH}$	278
$[\text{CuCl}_2(4\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$	1,947(7)	2,073(7) 2,053(7)	2,225(3) 2,427(3)	78,7(3) 78,8(3)	0,10	piramida kwadratowa	28,61	1,94 3,90	–	279
$[\text{CuCl}_2(4\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,942(9)	2,088(9) 2,134(9)	2,218(2) 2,566(4)	77,7(4) 78,4(4)	0,14	piramida kwadratowa	10,50	0,71 5,39	$\text{H}_2\text{O}$	279
$[\text{CuCl}_2(4\text{-tBu-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$	1,948(3)	2,029(3) 2,047(3)	2,228(1) 2,520(1)	78,8(1) 79,1(1)	0,05	piramida kwadratowa	3,85	6,13 7,34	–	280
$[\text{CuCl}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$	1,9560(19)	2,0374(18) 2,0425(19)	2,2431(6) 2,4851(6)	78,89(8) 78,75(8)	0,02	piramida kwadratowa	3,80	3,28 4,40	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}$ $\text{HO}$	281
$[\text{CuCl}_2(3,4\text{-(OCH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$	1,955(4)	2,050(4) 2,046(4)	2,237(2) 2,460(2)	78,7(2) 79,0(2)	0,01	piramida kwadratowa	22,84	2,71 7,89	–	282
$[\text{CuCl}_2(2\text{-thz-terpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,947(2)	2,053(2) 2,041(2)	2,236(1) 2,5330(8)	79,08(9) 79,51(9)	0,11	piramida kwadratowa	2,57	3,19 3,40	$2\text{H}_2\text{O}$	283
$[\text{CuCl}_2(\text{etmorph-O-terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,9525(18)	2,0418(18) 2,0526(17)	2,2393(5) 2,5237(6)	79,27(7) 79,47(7)	0,10	piramida kwadratowa	–	2,18 3,12	$\text{H}_2\text{O}$	284
$[\text{CuCl}_2((4\text{-CH}_3\text{-CH}_6\text{H}_4)\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,951(2)	2,065(2) 2,042(2)	2,492(1) 2,246(1)	78,57(9) 78,95(9)	0,04	piramida kwadratowa	20,22	1,74 6,58	$\text{H}_2\text{O}$	285
$[\text{CuCl}_2(\text{btp-5-thio-terpy})] \cdot 2\text{CHCl}_3$	1,949(6)	2,032(7) 2,045(8)	2,228(3) 2,531(2)	79,2(3) 78,5(3)	0,00	piramida kwadratowa	17,42	1,13 3,01	$2\text{CHCl}_3$	283
<b><math>[\text{CuCl}_2(\text{dtpy})]</math> i <math>[\text{CuCl}_2(4\text{-R-dtpy})]</math></b>										
Związek	$\text{Cu-N}_{\text{centralnej}}^{\text{pirydyn}} (\text{\AA})$	$\text{Cu-N}_{\text{bocznej}}^{\text{pirydyn}} (\text{\AA})$	$\text{Cu-Cl} (\text{\AA})$	$\text{N}_{\text{centralnej}}^{\text{pirydyn}} - \text{Cu} - \text{N}_{\text{bocznej}}^{\text{pirydyn}} [^\circ]$	$\tau_5$	wieloscian geometrii koordynacji	kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pirydyny $[^\circ]$	kąt skręcenia bocznych pirydyn względem centralnej pirydyny $[^\circ]$	rozpuszczalnik w sieci krystalicznej	lit.
<b>Cu9</b>	1,976(2)	2,036(2) 2,046(2)	2,2348(8) 2,4782(8)	78,49(9) 78,25(8)	0,08	piramida kwadratowa	4,02	2,32 7,32	–	–
<b>Cu10</b>	1,977(2)	2,046(3) 2,047(3)	2,2392(9) 2,4643(10)	78,43(10) 78,13(10)	0,06	piramida kwadratowa	4,52	4,12 7,92	–	–
<b>Cu11</b>	1,979(4)	2,027(4) 2,048(4)	2,2311(15) 2,5796(14)	78,12(16) 78,11(17)	0,12	piramida kwadratowa	14,72	7,92 8,02	–	–
<b>Cu12</b>	1,983(4)	2,068(4) 2,067(4)	2,2187(14) 2,4966(13)	77,93(16) 78,41(16)	0,09	piramida kwadratowa	13,91	5,10 2,64	–	–
<b>Cu13</b>	1,973(4)	2,048(3) 2,055(3)	2,2289(13) 2,4332(15)	78,92(14) 77,90(14)	0,00	piramida kwadratowa	49,10	1,91 5,67	$3\text{H}_2\text{O}$	–
$[\text{CuCl}_2(\text{dtpy})]$	1,991(2)	2,049(2) 2,068(2)	2,2494(7) 2,4460(8)	78,46(9) 78,18(9)	0,02	piramida kwadratowa	–	2,31 3,99	–	110

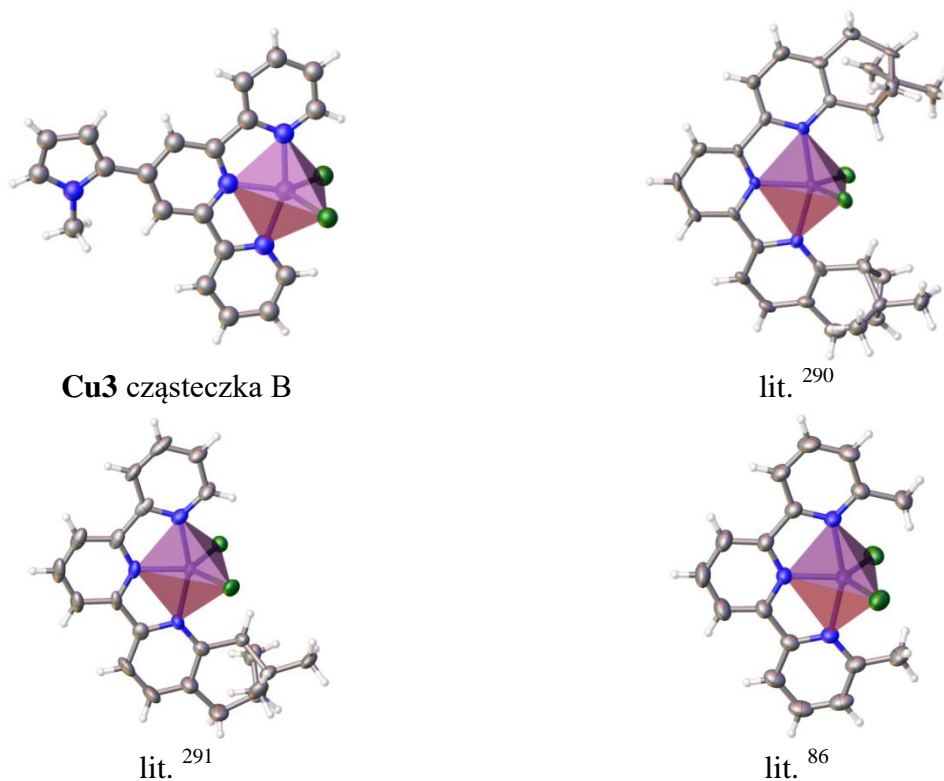
<b>[CuCl<sub>2</sub>(Ph-dtpy)]</b>	1,977(3)	2,056(3) 2,035(3)	2,466(1) 2,252(1)	78,1(1) 78,2(1)	0,02	piramida kwadratowa	5,16	4,66 6,86	–	111
	1,981(3)	2,050(4) 2,066(4)	2,222(1) 2,460(1)	77,9(1) 78,0(1)	0,07	piramida kwadratowa	9,95	1,68 4,96		
<b>[CuCl<sub>2</sub>(bf-dtpy)]</b>	1,987(2)	2,054(2) 2,053(2)	2,456(1) 2,2307(9)	78,7(2) 78,1(2)	0,09	piramida kwadratowa	83,37	4,04 4,30	H <sub>2</sub> O	111
<b>[CuCl<sub>2</sub>(anth-dtpy)]</b>	1,995(4)	2,068(4) 2,052(4)	2,220(2) 2,499(2)	78,01(9) 78,18(9)	0,13	piramida kwadratowa	9,46	7,88 2,17	–	111
<b>[CuCl<sub>2</sub>(4-R-dppy)]</b>										
<b>Związek</b>	<b>Cu–N<sub>centralnej</sub> pirydyny (Å)</b>	<b>Cu–N<sub>bocznej</sub> pirydyny (Å)</b>	<b>Cu–Cl (Å)</b>	<b>N<sub>centralnej</sub> pirydyny – Cu – N<sub>bocznej</sub> pirydyny [°]</b>	<b>τ<sub>5</sub></b>	<b>wielościán geometrii koordynacji</b>	<b>kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pirydyny [°]</b>	<b>kąt skręcenia bocznych pirydyn względem centralnej pirydyny [°]</b>	<b>rozpuszczalnik w sieci krystalicznej</b>	<b>lit.</b>
<b>Cu14</b>	1,962(2)	2,047(2) 2,047(3)	2,2184(8) 2,5077(9)	78,80(9) 78,77(10)	0,01	piramida kwadratowa	4,66	2,99 4,03	H <sub>2</sub> O	–
<b>Cu15</b>	1,9642(19)	2,068(2) 2,048(2)	2,2256(7) 2,4437(7)	78,44(8) 78,80(8)	0,09	piramida kwadratowa	52,49	7,42 8,58	CH <sub>3</sub> OH	–
<b>[CuCl<sub>2</sub>(2-py-dppy)]</b>	1,956(4)	2,048(4) 2,045(4)	2,235(1) 2,464(1)	78,9(1) 79,4(1)	0,04	piramida kwadratowa	14,80	5,90 6,99	–	277
<b>[CuCl<sub>2</sub>(3-py-dppy)]</b>	1,952(6)	2,068(6) 2,087(6)	2,218(2) 2,443(2)	78,7(2) 79,1(2)	0,06	piramida kwadratowa	10,67	4,19 7,49	–	277
<b>[CuCl<sub>2</sub>(4-py-dppy)] · CH<sub>3</sub>CN</b>	1,962(2)	2,060(2) 2,054(2)	2,421(1) 2,2250(8)	78,8(1) 78,8(1)	0,02	piramida kwadratowa	26,58	0,81 2,24	CH <sub>3</sub> CN	187
<b>[CuCl<sub>2</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-dppy)]</b>	1,957(3)	2,046(3) 2,050(3)	2,226(1) 2,454(1)	78,9(1) 78,7(1)	0,05	piramida kwadratowa	3,48	1,40 1,77	2CH <sub>3</sub> CN	286
	1,952(3)	2,046(3) 2,045(3)	2,2232(9) 2,441(1)	79,0(1) 78,9(1)	0,13	piramida kwadratowa	5,02	2,23 6,11		
<b>[CuCl<sub>2</sub>(3-CN-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-dppy)]</b>	1,955(7)	2,08(1) 2,06(1)	2,238(3) 2,441(4)	77,4(4) 79,5(4)	0,01	piramida kwadratowa	28,66	2,58 6,87	–	279
	1,96(1)	2,024(8) 2,03(1)	2,218(3) 2,458(4)	78,6(4) 79,1(4)	0,03	piramida kwadratowa	22,71	2,45 8,29		
<b>[CuCl<sub>2</sub>(4-CN-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-dppy)] · H<sub>2</sub>O</b>	1,984(4)	2,027(5) 2,029(5)	2,229(1) 2,408(2)	79,3(2) 78,4(2)	0,18	piramida kwadratowa	33,23	4,02 4,36	H <sub>2</sub> O	279

**Tabela 18.** Wybrane parametry strukturalne związków **Co1–Co3** oraz przykładów związków typu  $[\text{CoCl}_2(4'\text{-R-terpy})]$  występujących w literaturze.

$[\text{CoCl}_2(\text{N}^{\text{N}}\text{N}^{\text{N}})]$												
Związek	$\text{Co}-\text{N}_{\text{centralnej}}^{\text{pyridyny}} (\text{\AA})$	$\text{Co}-\text{N}_{\text{bocznej}}^{\text{pyridyny}} (\text{\AA})$	$\text{Co}-\text{Cl} (\text{\AA})$	$\text{N}_{\text{centralnej}}^{\text{pyridyny}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{bocznej}}^{\text{pyridyny}} [^\circ]$	$\tau_5$	$S_{\text{TPY-5}}$	$S_{\text{SPY-5}}$	wieloscian geometrii koordynacji	kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pyridyny $[^\circ]$	kąt skręcenia bocznych pyridyn względem centralnej pyridyny $[^\circ]$	rozpuszczalnik w sieci krystalicznej	lit.
<b>Co1</b>	2,0599(19)	2,143(2) 2,149(2)	2,2735(7) 2,3093(8)	75,08(7) 74,98(8)	0,16	6,646	1,550	piramida kwadratowa	21,8	1,2 13,4	–	–
	2,0719(18)	2,128(2) 2,130(2)	2,2801(7) 2,3296(8)	74,70(7) 74,34(8)	0,38	5,038	2,073	piramida kwadratowa	8,5	5,3 8,8	–	–
<b>Co2</b>	2,037(2)	2,160(2) 2,157(2)	2,2779(9) 2,2831(8)	76,18(8) 76,42(8)	0,48	<b>2,351</b>	4,487	<b>bipiramida trygonalna</b>	21,9	3,5 3,2	–	–
<b>Co3</b>	2,054(3)	2,219(4) 2,216(3)	2,2676(13) 2,2782(12)	75,98(12) 75,77(13)	0,48	<b>2,116</b>	4,095	<b>bipiramida trygonalna</b>	32,9	5,6 1,0	2 $\text{CH}_3\text{CN}$	–
$[\text{CoCl}_2(\text{terpy})]$	2,074(3)	2,142(3) 2,161(3)	2,291(1) 2,325(1)	75,6(1) 75,4(1)	0,05	5,474	1,675	piramida kwadratowa	–	2,16 5,36	–	199
$[\text{CoCl}_2(\text{Cl-terpy})]$	2,070(2)	2,140(2) 2,133(2)	2,2831(7) 2,3264(7)	75,21(7) 75,56(7)	0,06	5,682	1,740	piramida kwadratowa	–	2,00 5,78	–	287
$[\text{CoCl}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-terpy})]$	2,079(2)	2,135(2) 2,123(2)	2,3306(7) 2,2771(7)	74,91(7) 75,21(7)	0,24	6,050	1,654	piramida kwadratowa	–	4,04 10,28	–	185
$[\text{CoCl}_2(\text{CH}_3\text{O-terpy})]$	2,0366(5)	2,1637(6) 2,1573(6)	2,2892(2) 2,3089(2)	76,11(2) 76,51(2)	0,23	3,271	2,267	piramida kwadratowa	–	6,44 7,46	–	288
	2,0466(5)	2,1527(6) 2,1440(6)	2,3246(2) 2,2771(2)	76,19(2) 75,52(2)	0,01	4,928	1,610	piramida kwadratowa		2,98 5,94		
$[\text{CoCl}_2(\text{py}_2\text{-NCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$	2,045(1)	2,1522(9) 2,151(1)	2,3055(4) 2,2866(4)	76,15(4) 76,36(4)	0,23	3,252	2,267	piramida kwadratowa	27,4	3,90 5,62	0,25 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,5 $\text{H}_2\text{O}$	289



Parametr Addisona  $\tau_5$ , obliczany na podstawie wzoru  $\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ}$  ( $\alpha < \beta$  – dwa najwyższe kąty walencyjne) i pozwalający na określenie odchylenia geometrii pięciokoordynacyjnego związku od idealnej piramidy kwadratowej ( $\tau_5 = 0$ ) oraz bipiramidy trygonalnej ( $\tau_5 = 1$ ), dla zdecydowanej większości związków Cu(II) przyjmował wartości poniżej 0,18, wskazując na geometrię nieznacznie zaburzonej piramidy tetragonalnej dla tych układów. Wyjątkiem jest związek **Cu3**, z dwoma krystalograficznie niezależnymi cząsteczkami [CuCl<sub>2</sub>(mepyr-terpy)] w jednostce asymetrycznej.  $\tau_5$  dla cząsteczek A i B wynoszą odpowiednio 0,08 oraz 0,46. Opierając się na parametrze  $\tau_5$  stwierdzić można, że cząsteczka B wykazuje geometrię pośrednią pomiędzy piramidą kwadratową oraz bipiramidą trygonalną. Analiza geometrii z użyciem metody CShM w programie SHAPE wykazała jednak, że cząsteczka B w **Cu3** bliższa jest geometrii bipiramidy trygonalnej, dla której parametr  $S_{\text{TBPY-5}}$  wynosi 2,488, w porównaniu do parametru  $S_{\text{SPY-5}}$  równego 3,940. Jest to jedyny znany przykład pięciokoordynacyjnego związku Cu(II) z 4'-R-podstawioną 2,2':6',2"-terpirydyną, który wykazuje tak dużą deformację geometrii. Co warto podkreślić, geometria zaburzonej bipiramidy trygonalnej jest charakterystyczna dla związków Cu(II) z 2,2':6',2"-terpirydyną podstawioną w pierścieniach bocznych w pozycji 6 lub pozycjach 6 i 6" (Rysunek 40).<sup>86,290,291</sup> Parametry Addisona dla tych układów osiągają wartości  $\tau_5 = 0,57\text{--}0,79$ , nieznacznie wyższe w porównaniu z **Cu3**.

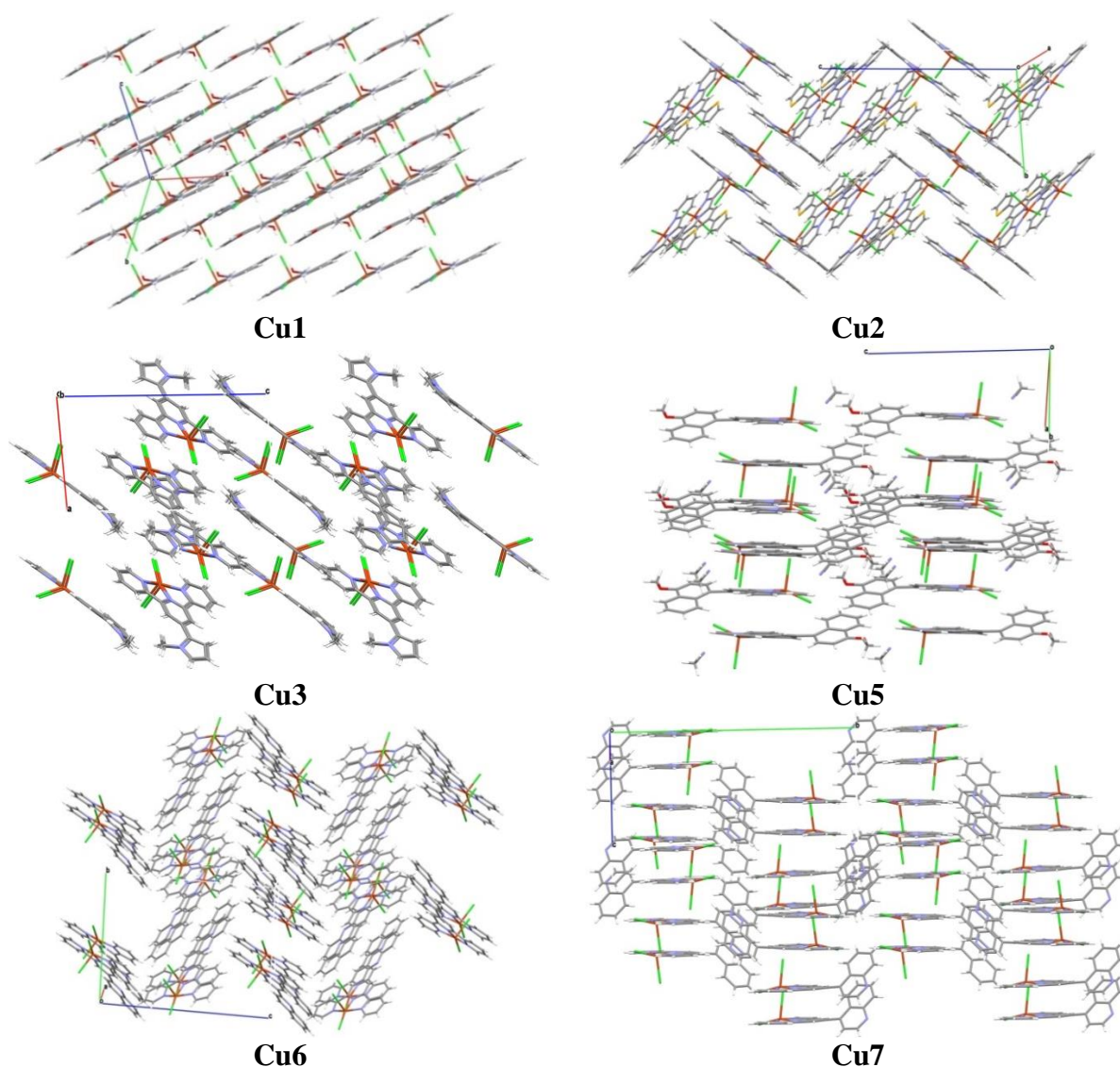


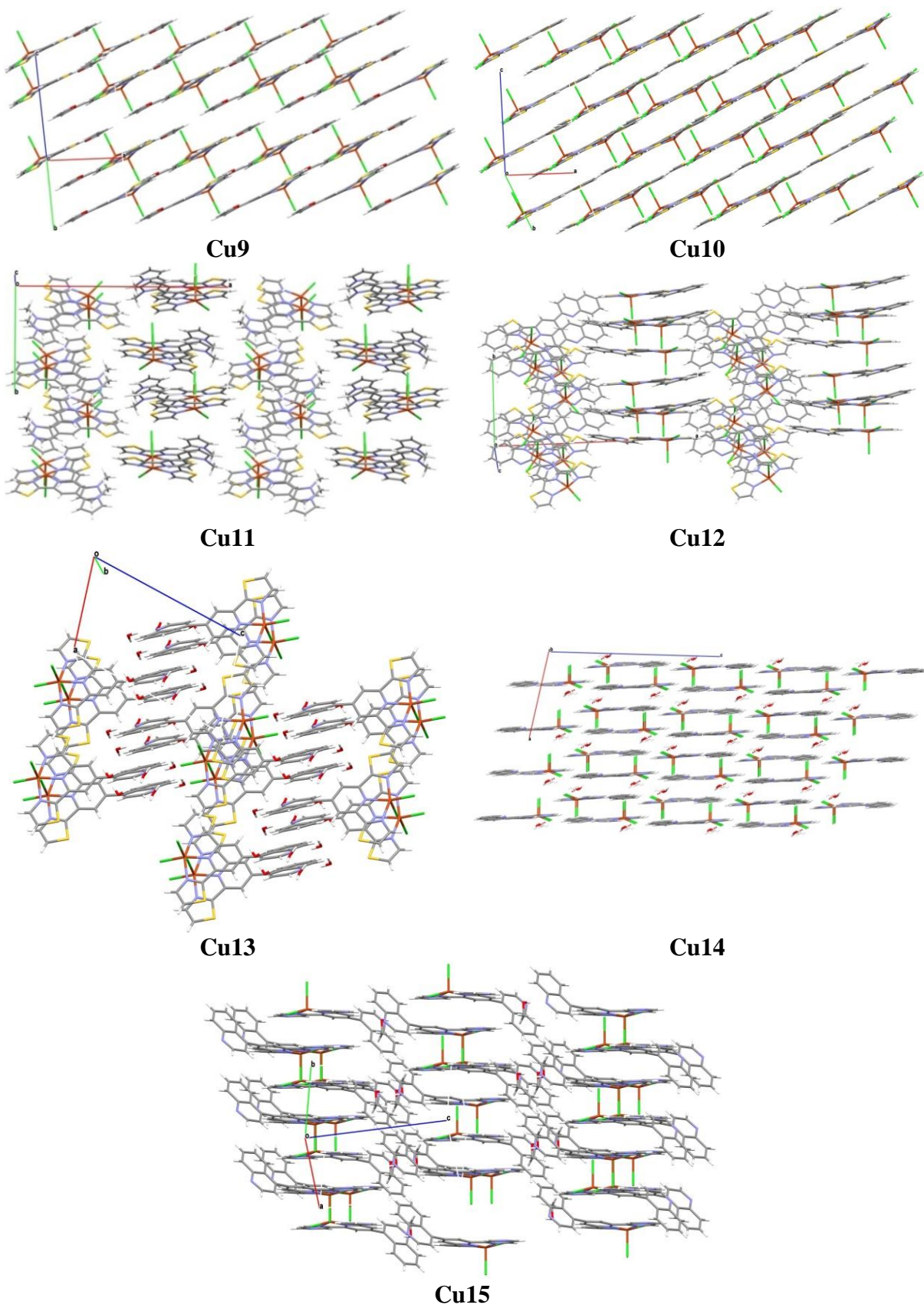
**Rysunek 40.** Wielościan koordynacyjny w wybranych związkach miedzi(II) z ligandami triiminowymi, wykazujące geometrię sfery koordynacji zaburzonej bipiramidy trygonalnej.



Geometrię zaburzonej bipiramidy trygonalnej potwierdzono także dla związków **Co2** ( $\tau_5 = 0,48$ ) oraz **Co3** ( $\tau_5 = 0,48$ ), również zawierających ligand triiminowy z podstawnikiem 2-N-metylopirolowym (*mepyr-terpy* dla **Co2** oraz *mepyr-dtpy* dla **Co3**). Podobnie jak w przypadku **Cu3**, jest to geometria bardzo rzadko spotykana w tego typu układach.

Analiza upakowania cząsteczek  $[\text{CuCl}_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  w sieci krystalicznej (Rysunek 41) wykazuje obecność oddziaływań typu  $\text{Cu}(1)\text{--Cl}(1)\cdots\pi$  oraz  $\pi\cdots\pi$  (Aneks, Tabele S15–S17). Zaobserwować też można duży wpływ kąta dwuściennego pomiędzy płaszczyzną podstawnika R a płaszczyzną centralnej pirydyny na sposób upakowania cząsteczek  $[\text{CuCl}_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  w sieci krystalicznej. W przypadku związków o kącie skrętu podstawnika względem centralnej pirydyny niższym niż  $5^\circ$  występuje upakowanie warstwowe, gdzie jedynie atomy Cl(2) (i ewentualnie występujące w sieci cząsteczki rozpuszczalnika) „wystają” z płaszczyzn utworzonych przez fragmenty  $[\text{CuCl}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ , stanowiące podstawy piramidy tetragonalnej (**Cu1**, **Cu9**, **Cu10** i **Cu14**).

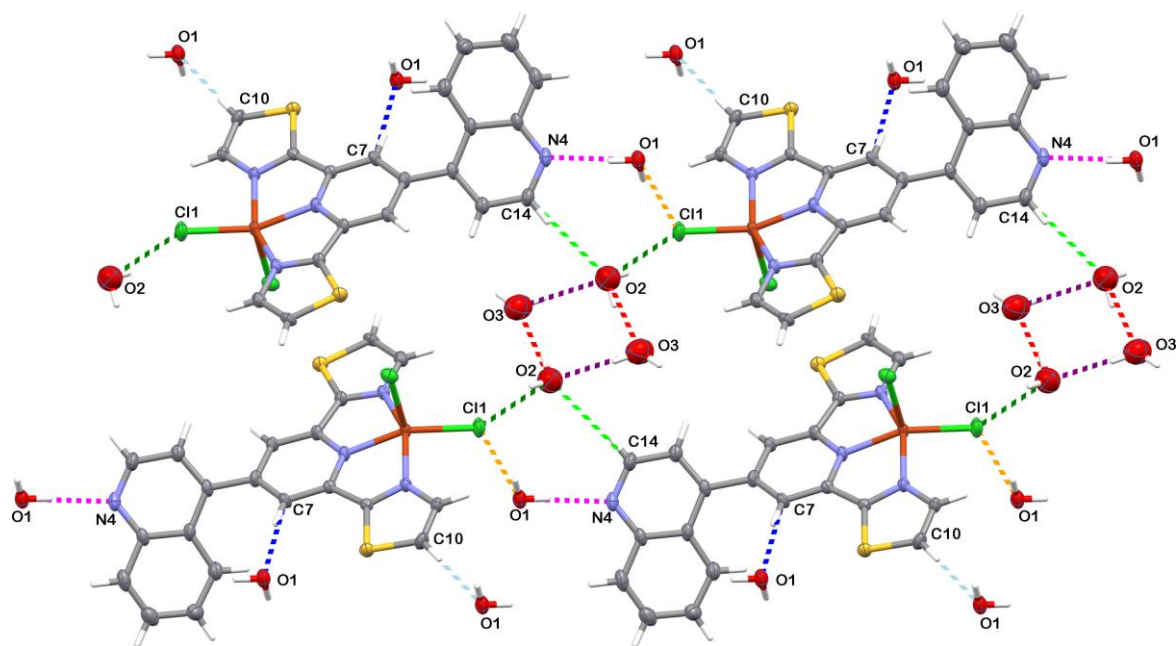




**Rysunek 41.** Upakowanie w sieci krystalicznej otrzymanych pięciokoordynacyjnych związków Cu(II).

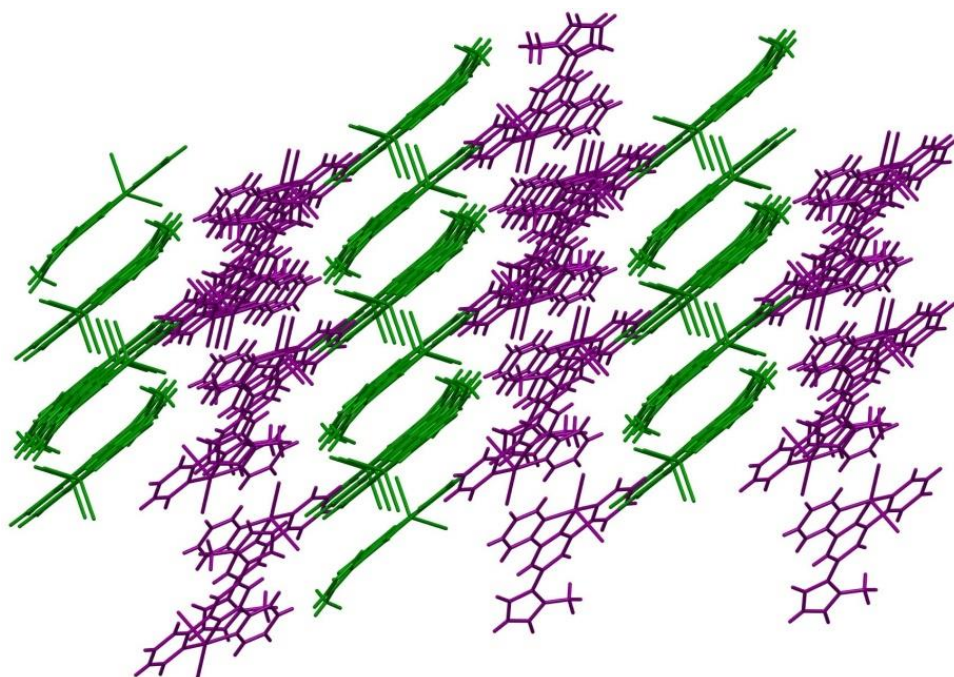
W przypadku związków Cu(II), w których kąt skręcenia płaszczyzny podstawnika względem centralnej pirydyny rdzenia triiminowego jest wyższy niż  $30^\circ$  (**Cu5**, **Cu7**, **Cu13** i **Cu15**), obserwujemy upakowanie „głowa-do-ogona”, w którym pierścieniowe układy podstawnika R tworzą między sobą oddziaływania typu  $\pi\cdots\pi$  oraz uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych z cząsteczkami rozpuszczalnika (jeżeli są obecne w strukturze). Szczególnie interesującym pod tym względem jest związek **Cu13**, w którego sieci krystalicznej znajdują się tetrameryczne układy cząsteczek wody, tworzące szereg wiązań wodorowych między sobą i z najbliższymi cząsteczkami związku kompleksowego (Rysunek 42).

Trzecią grupą są związki **Cu2**, **Cu3**, **Cu6**, **Cu11** i **Cu12**, w których wyróżnić można kolumnowy układ cząsteczek. W kolumnach cząsteczki ustawione są równolegle względem siebie i połączone poprzez oddziaływania C–H $\cdots$ Cl, Cu–Cl $\cdots\pi$  oraz  $\pi\cdots\pi$ , natomiast kolumny łączą się ze sobą poprzez słabe wiązania wodorowe w supramolekularne struktury trójwymiarowe. Utworzone kolumny są identyczne, wyjątkiem w tej grupie jest związek **Cu3**, z dwoma niezależnymi krystalograficznie cząsteczkami [CuCl<sub>2</sub>(mepyr-terpy)], gdzie cząsteczki A i B uczestniczą w tworzeniu oddzielnych kolumn (Rysunek 43).



**Rysunek 42.** Tetrameryczne układy wiązań wodorowych w związku **Cu13**.



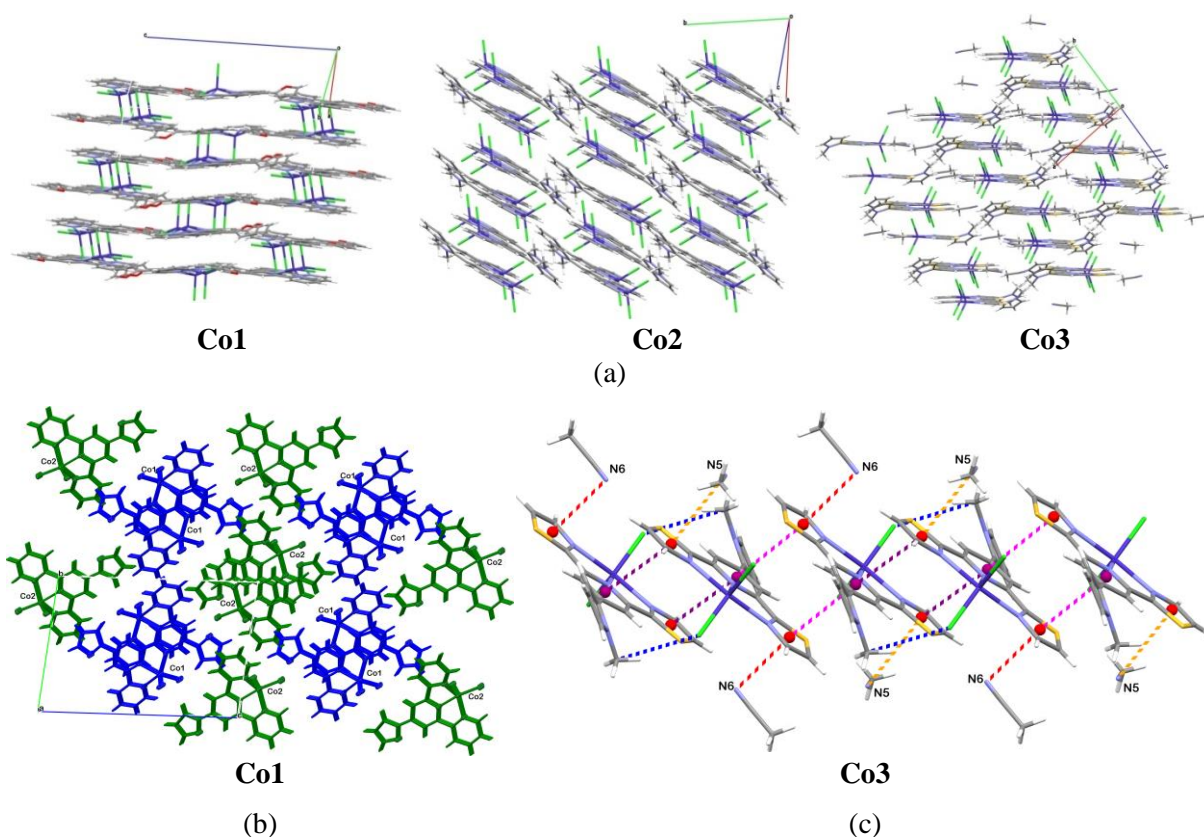


**Rysunek 43.** Upakowanie typu kolumnowego w sieci krystalicznej **Cu3**. Kolumny oznaczone kolorem **fioletowym** utworzone są z cząsteczek A (Cu(1)), natomiast **zielonym** z cząsteczek B (Cu(2)).

Upakowanie kolumnowe potwierdzono także w przypadku związków kobaltu(II) **Co1–Co3** (Tabele S20–S22, Aneks). Wewnątrz kolumny cząsteczki układają się naprzemiennie sposobem głowa-do-ogona poprzez oddziaływania C–H...Cl i  $\pi$ – $\pi$ , propagujące wzdłuż osi krystalograficznych: *a* (**Co1**), *c* (**Co2**) lub *b* (**Co3**). Dla **Co1**, podobnie jak dla wcześniej opisywanego związku **Cu3**, dwie niezależne krystalograficznie cząsteczki A i B tworzą oddzielne kolumny, jak pokazano na Rysunku 44(b). Struktury stabilizowane są dodatkowo poprzez oddziaływania pomiędzy kolumnami: C–H...Cl i  $\pi$ ... $\pi$  dla **Co1**; C–H...Cl, Cl... $\pi$  i  $\pi$ ... $\pi$  dla **Co2** lub pomiędzy kolumnami a cząsteczkami rozpuszczalnika dla **Co3** (Rysunek 44c). Odległości Co...Co w obrębie kolumny oraz pomiędzy atomami kobaltu z sąsiednich kolumn zostały podane w Tabeli 19.

**Tabela 19.** Odległości Co...Co w otrzymanych pięciokoordynacyjnych związkach Co(II).

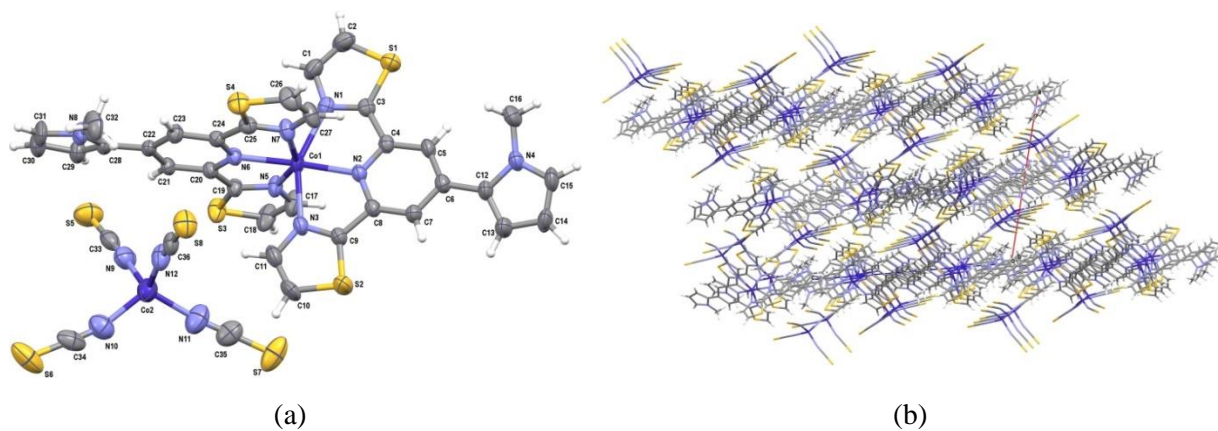
Związek	Co...Co wewnątrz kolumny [Å]	Co...Co pomiędzy kolumnami [Å]
<b>Co1</b>	5,826 i 7,573 (kolumna A) 6,728 i 7,573 (kolumna B)	8,324 (Co(1)...Co(1)) 8,434 (Co(1)...Co(2)) 7,925 (Co(2)...Co(2))
<b>Co2</b>	7,190 i 7,347	6,918
<b>Co3</b>	7,164 i 7,290	7,546



**Rysunek 44.** Upakowanie w sieci krystalicznej dla otrzymanych pięciokoordynacyjnych związków Co(II) (a); widok wzdłuż osi a obrazujący upakowanie typu kolumnowego w sieci krystalicznej **Co1** (b); Oddziaływania typu C-H...Cl,  $\pi\cdots\pi$  oraz C-N... $\pi$  występujące w **Co3** (c).

### 7.3 Związki 6-koordynacyjne kobaltu(II) i renu(I)

W rozdziale tym, oprócz karbonylowych kompleksów Re(I)  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}-\kappa^2\text{N})]$  o geometrii zaburzonego oktaedru uwzględniony został także związek **Co4**, w strukturze którego badania strukturalne potwierdziły obecność oktaedrycznego jonu kompleksowego  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2]^{2+}$  oraz cztero-koordynacyjnego jonu  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ .



**Rysunek 45.** Jednostka asymetryczna oraz upakowanie w sieci krystalicznej cząsteczek **Co4**.

Najważniejsze parametry krystalograficzne oraz charakterystykę oddziaływań występujących w związku **Co4** przedstawiono w Tabelach S18-S22 w Aneksie, natomiast Rysunek 45 przedstawia jednostkę asymetryczną oraz upakowanie w sieci krystalicznej jonów  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2]^{2+}$  i  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ . W celu sprawdzenia, czy związek ulega przejściu spinowemu wywołowanemu zmianą temperatury, struktura krystaliczna **Co4** była mierzona w temperaturze pokojowej (295 K) oraz z zastosowaniem przystawki niskotemperaturowej, w temperaturze 115 K. W badanym zakresie temperatur nie potwierdzono jednak występowania zjawiska przejścia fazowego. Wybrane parametry strukturalne **Co4** dla obydwu temperatur pomiaru zebrano w Tabeli 20.

W kationie  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2]^{2+}$  ligandy triiminowe skoordynowane są meridionalnie, a jon wykazuje geometrię tetragonalnie odkształconego oktaedru. Atomy azotu centralnej pirydyny zajmują pozycje aksjalne tworząc krótsze wiązania Co–N (2,051–2,058 Å), natomiast atomy azotu pierścieni tiazolowych koordynują ekwatorialnie poprzez wiązania wydłużone (2,145–2,197 Å). Geometria oktaedryczna dodatkowo zdeformowana jest wskutek koordynacji trójkleszczowych ligandów do jonu centralnego, co prowadzi do powstawania pięciocłonowych pierścieni chelatowych o kątach N–Co–N niższych od 90° (75–76°), zaś kąty N–Co–N poza pierścieniami są wyraźnie zwiększone (97–112°). Obliczenia metodą ChSM oraz parametr tetragonalności odbiegający od 1 świadczą o deformacji oktaedru  $\{\text{CoN}_6\}$ . Natomiast wartości  $\Sigma$  i  $\Theta$  są wyższe niż dla niskospinowych związków kobaltu(II) (61,10–99,10° dla  $\Sigma$  oraz 185–319° dla  $\Theta$ ), co sugeruje że jon kobaltu(II) w kationie  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2]^{2+}$  jest w stanie wysokospinowym. Anion kompleksowy  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  posiada geometrię zaburzonego tetraedru, a parametry  $\tau'_4$  oraz obliczenia metodą ChSM świadczą o niewielkim stopniu odchylenia od geometrii idealnej. Porównanie parametrów strukturalnych **Co4** z literaturowymi związkami o strukturze  $[\text{Co}(\text{N}^\wedge\text{N}^\wedge\text{N})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  przedstawionymi w Tabeli 10 (Rozdział 4.4) wskazuje na duże podobieństwo otrzymanego związku z podobnymi układami posiadającymi własności magnetyczne, a parametry SHAPE ( $S_{\text{OC-6}} = 4,67$  i  $S_{\text{T-4}} = 0,23$ ) pokazują podobne zniekształcenia geometrii: dla geometrii jonu sześciokoordynacyjnego  $S_{\text{OC-6}}$  jest porównywalny z jonem  $[\text{Co}(\text{bzimpy})_2]$  ( $S_{\text{OC-6}} = 4,72$ )<sup>192</sup>, natomiast dla czteroordynacyjnego jonu  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  parametr  $S_{\text{T-4}}$  jest porównywalny do  $[\text{Co}(\text{dtap})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  ( $S_{\text{T-4}} = 0,27$ )<sup>188</sup>.

Analiza upakowania w strukturze krystalicznej **Co4** wykazuje tworzenie się oddziaływań typu C–H... $\pi$  i  $\pi$ ... $\pi$  pomiędzy kationami  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2]^{2+}$ , co prowadzi do utworzenia dwuwymiarowych warstw, które następnie łączą się poprzez oddziaływania

C–H...S, C–H...N oraz C–S... $\pi$  z leżącymi pomiędzy nimi anionami  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ . Wartości odległości Co...Co w strukturze **Co4** zebrano w Tabeli 21.

**Tabela 20.** Parametry strukturalne związku **Co4**.

Jon kompleksowy	Parametr	Co4 (295 K)	Co4 (115 K)
$[\text{Co}(\text{mepy}-\text{dtpy})_2]^{2+}$	Co–N <sub>(pirydyna)</sub>	2,051(2) 2,058(2)	2,0504(17) 2,0588(17)
	Co–N <sub>(tiazol)</sub>	2,197(3) 2,188(3) 2,145(3) 2,188(3)	2,1920(18) 2,1884(17) 2,1371(18) 2,1845(18)
	parametr tetragonalności*	1,0608	1,0588
	parametr $\Sigma$ (°)**	132,82	131,75
	parametr $\Theta$ (°)***	411,8	415,8
	kąt dwuścienny między płaszczyznami rdzeni <i>dtpy</i> obu skoordynowanych ligandów (°)	86,40	87,04
	parametry CShM (SHAPE)	S(OC-6) oktaedr	4,67
		S(TPR-6) pryzmat trygonalny	8,57
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	Co–N <sub>(NCS)</sub>	1,967(4) 1,967(4) 1,934(4) 1,956(3)	1,968(2) 1,974(2) 1,941(2) 1,957(2)
	N <sub>(NCS)</sub> –Co–N <sub>(NCS)</sub> (°)	103,26(15) 112,06(17) 114,03(15) 113,70(18) 107,64(16) 106,25(14)	103,22(8) 112,33(9) 113,80(8) 114,46(9) 107,70(8) 105,48(8)
	parametr $\tau'_4$	0,94	0,93
	parametry CShM (SHAPE)	S(SP-4) kwadrat	29,81
		S(T-4) tetraedr	0,23
			0,26

\* parametr tetragonalności definiowany jest jako stosunek uśrednionej długości wiązań aksjalnych do uśrednionej długości wiązań ekwatorialnych w chromoforze  $\{\text{CoN}_6\}$ . Dla geometrii idealnego oktaedru przyjmuje wartość 1.

\*\* parametr  $\Sigma$  definiowany jest jako suma odchyłeń od 90° dla wszystkich 12 kątów *cis* występujących w oktaedrze koordynacyjnym  $\{\text{CoN}_6\}$ .  $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \alpha_i|$

\*\*\* parametr  $\Theta$  definiowany jest jako suma odchyłeń od 60° dla wszystkich 24 kątów N–Co–N występujących na płaskiej projekcji dwóch ścian oktaedru  $\{\text{CoN}_6\}$  leżących wzdłuż osi trójkrotnej.<sup>172</sup>  $\Theta = \sum_{i=1}^{24} |60 - \theta_i|$

**Tabela 21.** Odległości Co...Co w związku **Co4**.

najmniejsza odległość Co...Co	Co4 (295 K)	Co4 (115 K)
między kationami wewnątrz warstwy	10,4668(9) Å	10,3815(5) Å
między kationami między warstwami	10,7729(7) Å	10,6066(6) Å
między anionami	10,1713(8) Å	10,1166(6) Å
między kationem a anionem	6,4006(7) Å	6,3718(5) Å

W grupie karbonylowych związków renu(I), monokryształy odpowiednie do pomiarów dyfrakcyjnych uzyskano dla siedmiu z 12 opisywanych w tej pracy związków renu(I) - **Re5–Re11**, i dla nich wyznaczono struktury krystaliczne. Dane krystalograficzne dla **Re5–Re11** przedstawiono w Tabelach S23-S27 w Aneksie, a porównanie najważniejszych parametrów strukturalnych z innymi związkami tego typu zestawiono w Tabeli 22.



Podczas gdy we wszystkich wyżej opisywanych związkach Pt(II), Au(III), Co(II) i Cu(II) ligandy triiminowe koordynowały do jonu metalu trójkleszczowo, w **Re5–Re11** ligand triiminowy łączy się z jonem centralnym w sposób bidentny poprzez azot N(2) centralnego pierścienia pirydyny oraz azot N(1) jednego z pierścieni bocznych. Nieskoordynowany pierścień liganda triiminowego (4-R-*dtpy* lub 4-R-*dppy*) jest silnie skręcony względem płaszczyzny centralnej pirydyny (między 42° a 56°). Pozostałe miejsca koordynacyjne wokół jonu centralnego zajmują trzy ligandy karbonyłowe w pozycji *fac* oraz jeden ligand chlorkowy. Wszystkie związki **Re5–Re11** wykazują geometrię zaburzonego oktaedru. Typowymi cechami strukturalnymi tych układów są:

- 1) zmniejszenie wartości kąta N(1)–Re(1)–N(2) (74–75°) w porównaniu z wartością oczekiwaną dla idealnego oktaedru [90°] w efekcie koordynacji chelatowej,
- 2) zwiększenie wartości kąta C(1)–Re(1)–N(2) (99–102°) w porównaniu z wartością oczekiwaną dla idealnego oktaedru (90°) na skutek silnej zawady sterycznej pomiędzy nieskoordynowanym pierścieniem liganda triiminowego a grupą karbonyłową C(1)–O(1),
- 3) wydłużenie wiązania Re(1)–N(2) pomiędzy jonem metalu a azotem centralnej pirydyny w porównaniu z Re(1)–N(1) pomiędzy Re(I) a azotem pierścienia bocznego liganda triiminowego.

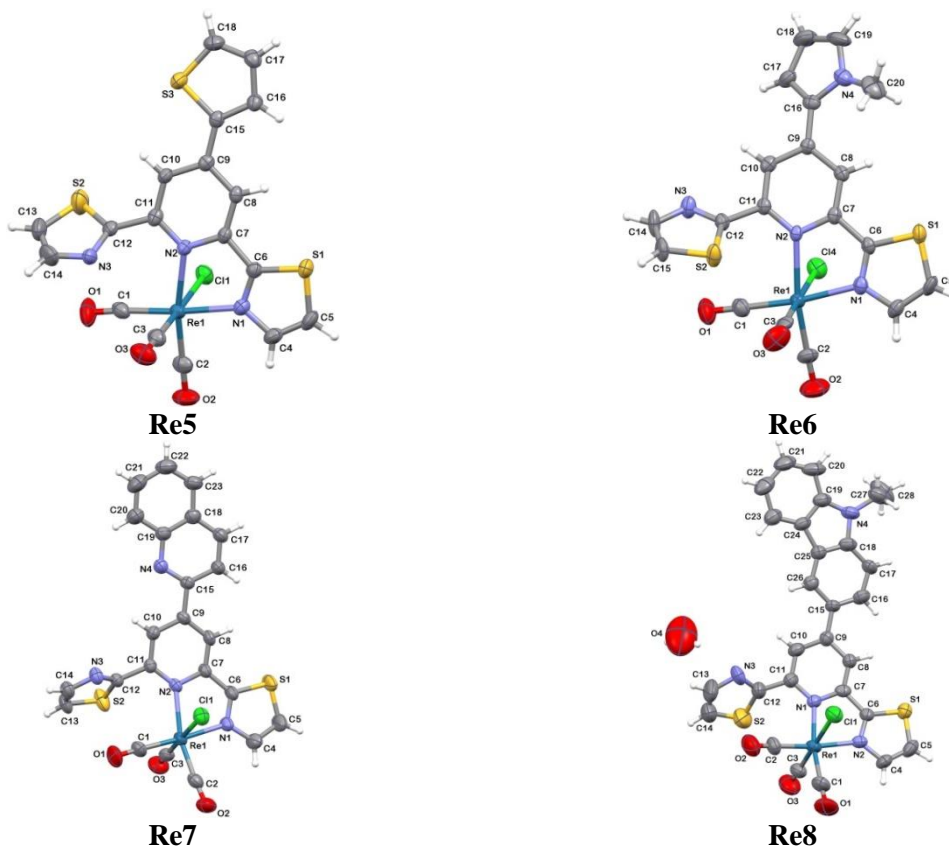
**Tabela 22.** Wybrane parametry strukturalne otrzymanych oraz literaturowych związków Re(I).

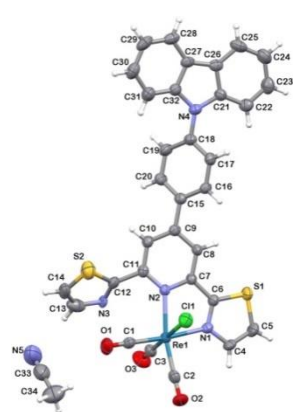
Związek	Re–N <sub>centralnej pirydyny</sub> (Å)	Re–N <sub>bocznego pierścienia</sub> (Å)	N(1)–Re–N(2) (Å)	C(1)–Re–N(2) (Å)	kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia skoordynowanego bocznego pierścienia względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia nieskoordynowanego bocznego pierścienia względem centralnej pirydyny [°]	rozpuszczalnik w sieci krystalicznej	lit.
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (terpy)] i [ReCl(CO) <sub>3</sub> (4'-R-terpy)]									
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (terpy)]	2,228(3)	2,151(2)	74,3(1)	102,6(1)	–	10,09	53,27	–	292
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (terpy)] · H <sub>2</sub> O	2,206(5)	2,171(6)	75,2(2)	102,7(2)	–	5,71	69,58	H <sub>2</sub> O	293
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (terpy)] · CHCl <sub>3</sub>	2,232(9)	2,165(6)	74,5(3)	101,1(3)	–	19,95	40,20	CHCl <sub>3</sub>	294
	2,233(6)	2,172(6)	74,9(2)	101,5(3)		17,51	43,92		
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (OH-terpy)]	2,216(6)	2,152(7)	74,9(3)	101,4(3)	–	8,67	59,23	–	295
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (Cl-terpy)]	2,210(4)	2,161(4)	74,5(2)	101,9(2)	–	12,38	53,41	–	296
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (Ph-terpy)]	2,223(4)	2,178(5)	74,6(2)	101,8(2)	10,84	13,43	50,25	–	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (fur-terpy)]	2,209(5)	2,157(6)	74,7(2)	101,9(3)	3,97	11,82	51,81	–	139
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (thio-terpy)]	2,219(4)	2,170(5)	74,4(2)	101,8(2)	6,35	12,55	50,83	–	139
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (btf-terpy)] · 2H <sub>2</sub> O	2,225(5)	2,172(4)	75,2(2)	101,6(3)	15,69 <sup>+</sup> 38,39 <sup>+</sup>	11,49	53,85	2 H <sub>2</sub> O	139
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4,7-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -naph-terpy)] · CH <sub>3</sub> CN · H <sub>2</sub> O	2,204(3)	2,165(3)	74,9(1)	100,0(2)	34,95	19,95	50,96	CH <sub>3</sub> CN H <sub>2</sub> O	297
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	2,231(4)	2,174(6)	75,0(2)	103,2(2)	19,89	5,43	61,85	–	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	2,227(6)	2,165(7)	75,0(2)	102,9(3)	18,94	6,31	60,89	–	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-pyrr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	2,204(4)	2,171(3)	74,2(1)	102,7(2)	10,00 <sup>+</sup> 13,89 <sup>+</sup>	8,79	63,93	–	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-Ph-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	2,217(3)	2,160(3)	74,6(1)	102,0(2)	22,64 <sup>+</sup> 60,05 <sup>+</sup>	10,75	53,42	–	140
	2,216(3)	2,164(3)	74,5(1)	102,4(2)	15,40 <sup>+</sup> 50,48 <sup>+</sup>	12,80	67,10		
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)]	2,200(5)	2,173(5)	74,0(2)	101,7(3)	19,47	15,92	50,03	–	140
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (NPh <sub>2</sub> -terpy)] · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,209(6)	2,185(6)	74,9(2)	101,7(3)	62,37 <sup>+</sup> 75,83 <sup>+</sup>	14,20	54,31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	131
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-R-dtpy)]									
Związek	Re–N <sub>centralnej pirydyny</sub> (Å)	Re–N <sub>bocznego pierścienia</sub> (Å)	N(1)–Re–N(2) (Å)	C(1)–Re–N(2) (Å)	kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia skoordynowanego bocznego pierścienia względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia nieskoordynowanego bocznego pierścienia względem centralnej pirydyny [°]	rozpuszczalnik w sieci krystalicznej	lit.
Re5	2,226(4)	2,164(4)	74,09(14)	102,50(18)	5,49	9,47	56,69	–	–
Re6	2,230(5)	2,167(4)	74,59(18)	99,4(2)	37,11	13,40	41,98	–	–
Re7	2,253(3)	2,141(4)	74,68(13)	102,53(17)	1,76	11,24	56,37	–	–
Re8	2,228(5)	2,150(6)	74,57(19)	101,7(3)	17,88	9,08	55,62	H <sub>2</sub> O	–
Re9	2,252(3)	2,157(3)	74,66(12)	100,97(15)	34,54 <sup>+</sup> 14,65 <sup>+</sup>	12,95	49,91	CH <sub>3</sub> CN	–
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (2-py-dtpy)]	2,240(3)	2,161(5)	74,1(2)	101,5(2)	7,28	10,15	51,41	–	144
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (btf-dtpy)]	2,241(2)	2,149(3)	74,78(9)	99,1(1)	2,92 <sup>+</sup> 13,04 <sup>+</sup>	15,62	53,72	–	144
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (fur-CH=CH-dtpy)]	2,234(5)	2,166(6)	74,9(2)	101,7(3)	4,85	12,45	53,23	–	144
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (3,4,5-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	2,250(4)	2,164(5)	74,9(1)	100,4(2)	38,57	10,48	41,64	–	297
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (pyrr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	2,236(4)	2,151(4)	74,1(1)	100,4(2)	17,69 <sup>+</sup> 22,14 <sup>+</sup>	15,15	33,12	–	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (Ph-dtpy)] · CH <sub>3</sub> CN	2,243(7)	2,157(6)	74,9(2)	102,2(3)	6,68	2,41	59,34	CH <sub>3</sub> CN	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)] · CH <sub>3</sub> CN	2,232(4)	2,149(4)	74,3(2)	102,7(2)	14,10	8,65	54,59	CH <sub>3</sub> CN	143
	2,241(4)	2,147(4)	74,3(2)	101,6(2)	14,02	6,95	53,71		
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (morph-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	2,228(5)	2,159(5)	74,2(2)	100,4(3)	5,93 <sup>+</sup> 16,12 <sup>+</sup>	14,96	50,30	H <sub>2</sub> O	143
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (N(Ph) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)] · CH <sub>3</sub> CN	2,220(4)	2,155(3)	74,7(1)	98,8(2)	21,35 <sup>+</sup> 44,25 <sup>+</sup> 81,89 <sup>+</sup>	14,70	46,42	–	143

[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4-R-dppy)]									
Związek	Re–N <sub>centralnej</sub> pirydyny (Å)	Re–N <sub>bocznego</sub> pierścienia (Å)	N(1)–Re–N(2) (°)	C(1)–Re–N(2) (°)	kąt skręcenia podstawnika R względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia skoordynowanego bocznego pierścienia względem centralnej pirydyny [°]	kąt skręcenia nieskoordynowanego bocznego pierścienia względem centralnej pirydyny [°]	rozpuszczalnik w sieci krystalicznej	lit.
<b>Re10</b>	2,211(4)	2,161(4)	74,17(15)	102,46(18)	6,55	12,37	55,73	–	–
<b>Re11</b>	2,216(3)	2,152(3)	75,13(11)	102,15(14)	17,14	10,31	54,04	–	–
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (4,7-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -naph-dppy)] · CH <sub>3</sub> CN	2,207(3)	2,148(4)	74,5(1)	102,5(2)	39,90	15,19	54,69	CH <sub>3</sub> CN	297
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (pyrr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dppy)]	2,213(4)	2,159(4)	74,2(1)	103,3(2)	13,99* 7,90*	10,59	61,46	–	141
[ReCl(CO) <sub>3</sub> (Ph-dppy)] · H <sub>2</sub> O	2,199(4)	2,160(4)	74,4(2)	100,3(2)	17,77	11,36	48,22	H <sub>2</sub> O	141

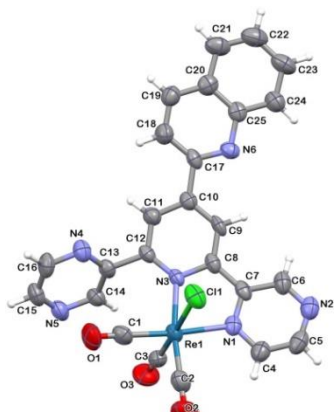
\* kąty dwuścienne mierzone były pomiędzy płaszczyzną pierścienia centralnej pirydyny rdzenia *terpy/dtpy/dppy* a płaszczyznami każdego z układów pierścieniowych występujących w podstawniku R osobno.

Struktury otrzymanych związków **Re5-Re11** przedstawiono na Rysunku 46, natomiast upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej – na Rysunku 47. Ułożenie cząsteczek w sieci krystalicznej otrzymanych związków Re(I) jest różnorodne i brak jest jednej typowej topologii. Dominują w tych strukturach wiązania typu  $\pi \cdots \pi$  i Re–Cl $\cdots \pi$  oraz słabe wiązania wodorowe.

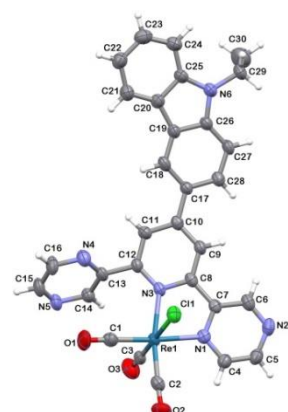




**Re9**

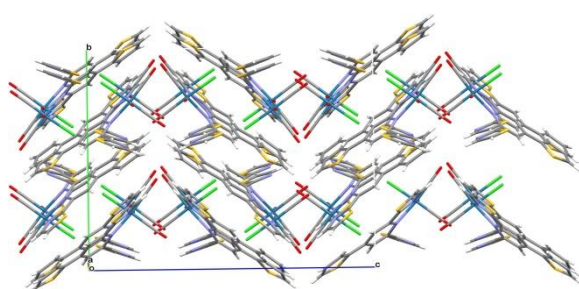


**Re10**

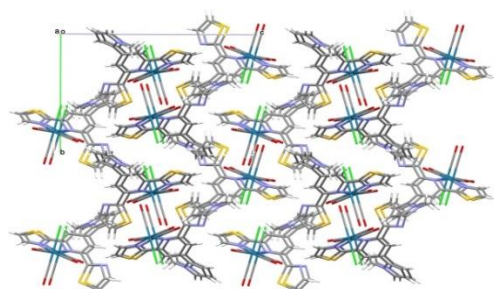


**Re11**

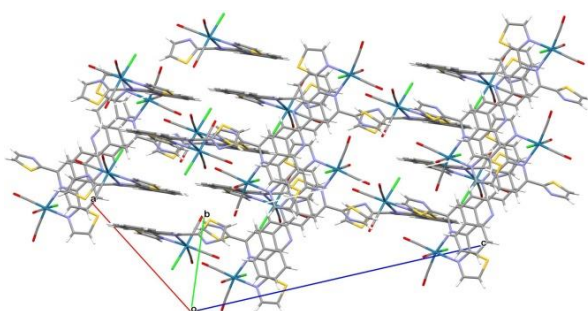
**Rysunek 46.** Jednostki asymetryczne otrzymanych struktur związków renu(I).



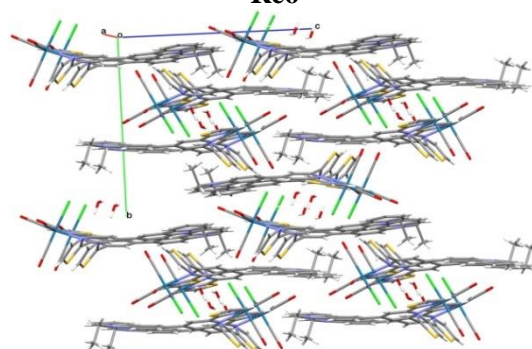
**Re5**



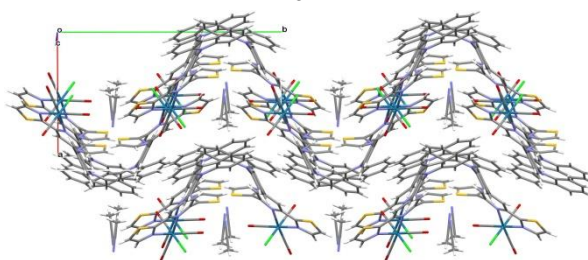
**Re6**



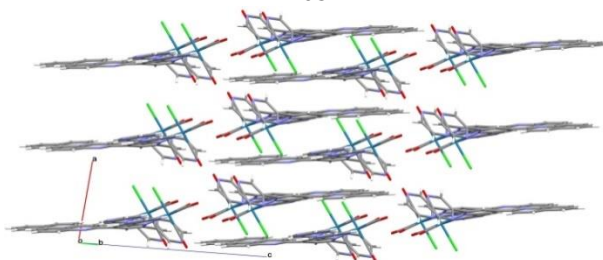
**Re7**



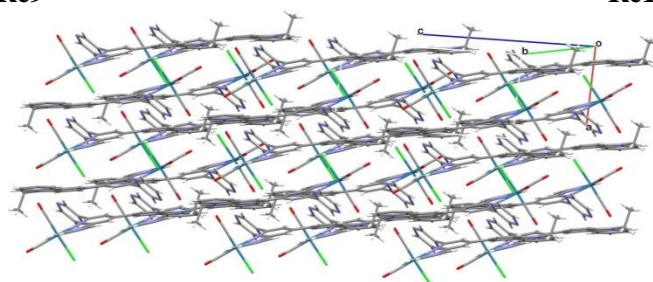
**Re8**



**Re9**



**Re10**

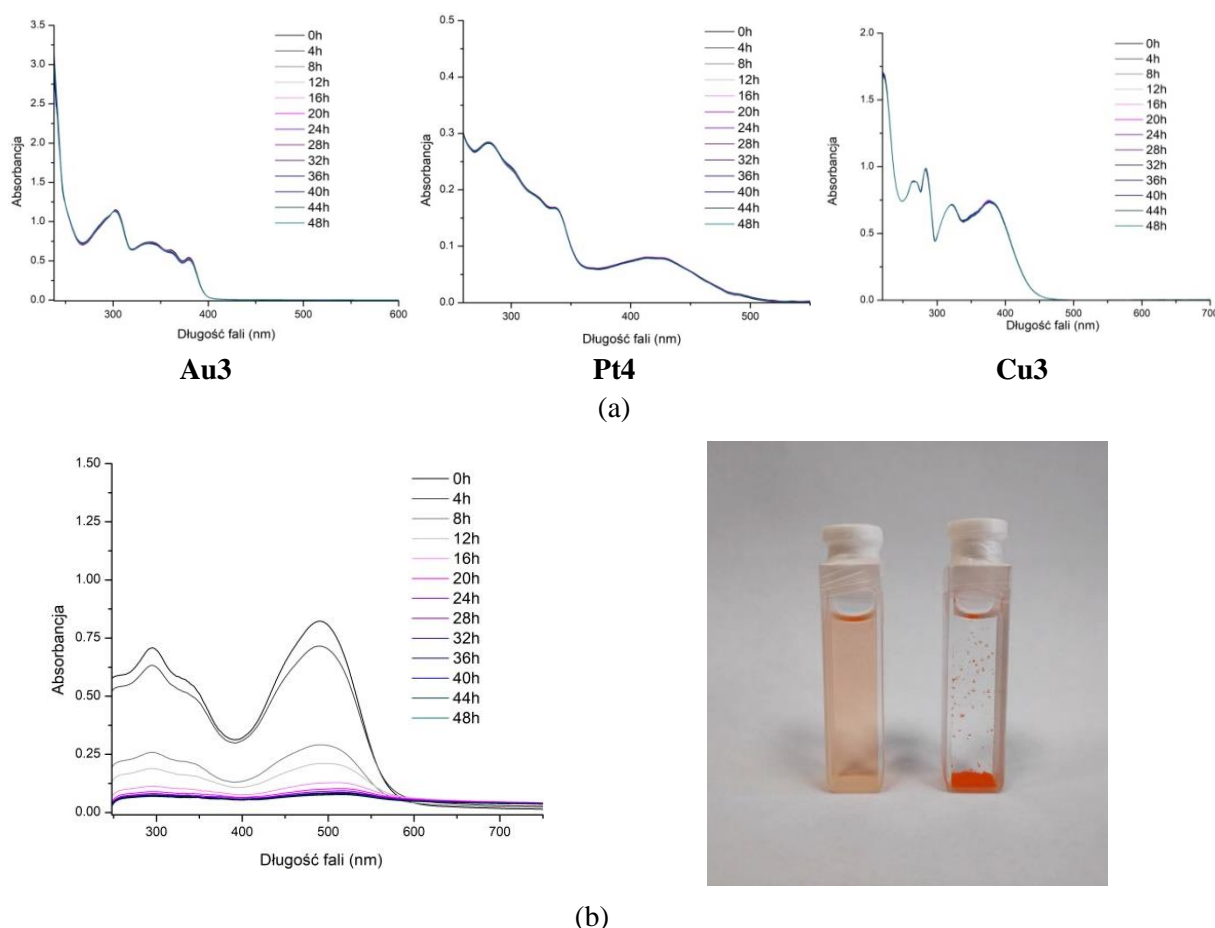


**Re11**

**Rysunek 47.** Upakowanie w sieci krystalicznej otrzymanych struktur związków renu(I).

## 8. Aktywność biologiczna związków platyny(II), złota(III) i miedzi(II)

Badania biologiczne wykonane zostały we współpracy z prof. Alexandrą R. Fernandes z Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu NOVA w Lizbonie oraz dr Agnieszką Szurko z Instytutu Fizyki Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Badaniom zostały poddane te związki Pt(II), Au(III) i Cu(II), dla których w pierwszym etapie potwierdzono ich stabilność w warunkach fizjologicznych oraz wykluczono możliwość agregacji w badanym zakresie stężeń. W tym celu monitorowano widma UV-Vis badanych związków przez okres 48 godzin w roztworze buforu fosforanowego PBS (Rysunek 48(a) oraz Rysunki S13-S15 w Aneksie), a brak zmian kształtu i intensywności pasm dowodził ich stabilności. W przypadku części związków koordynacyjnych platyny(II) nie było możliwym wykonanie badań cytotoksyczności ze względu na ich silną agregację w buforowych roztworach wodnych (**Pt1**, **Pt2** i **Pt8** – Rysunek 48(b)).

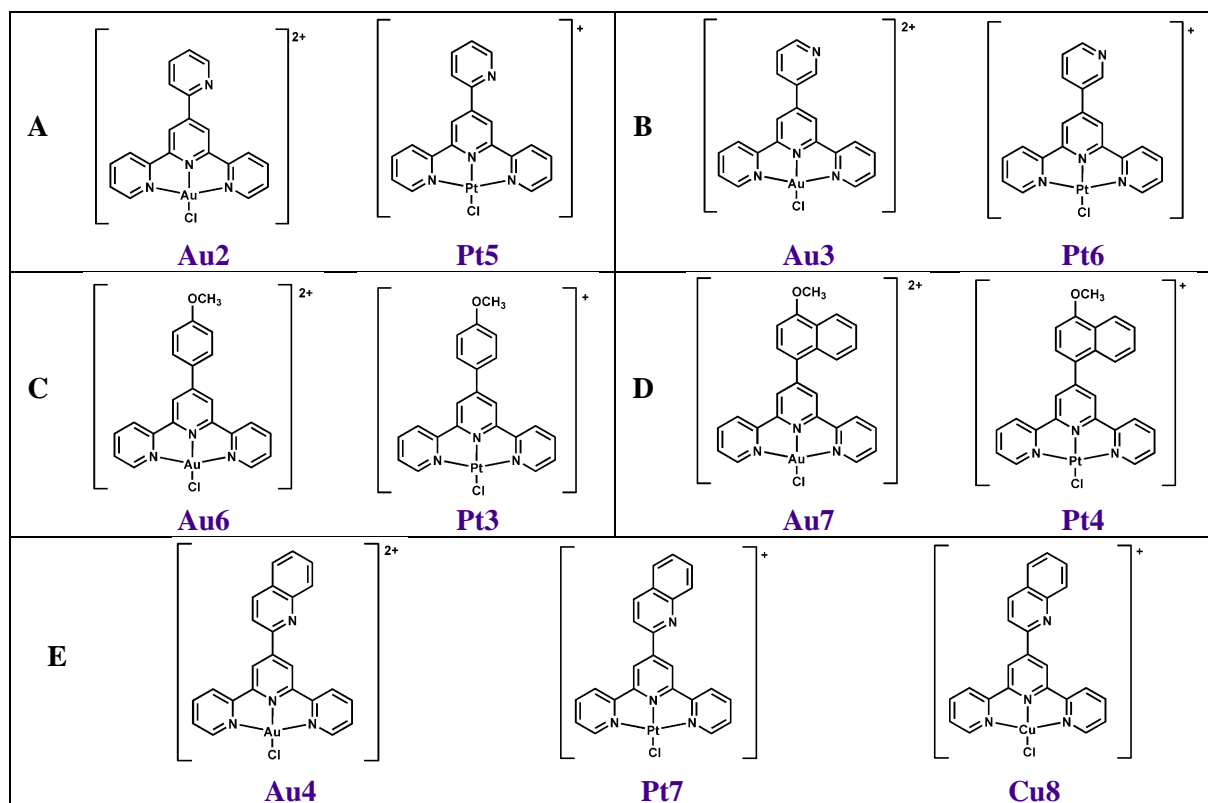


**Rysunek 48.** Przykładowe widma UV-Vis wybranych związków koordynacyjnych w roztworze buforu fosforanowego PBS monitorowane czasowo przez okres 48 godzin (a); ilustracja agregacji związku **Pt2** w roztworze buforowym (b).



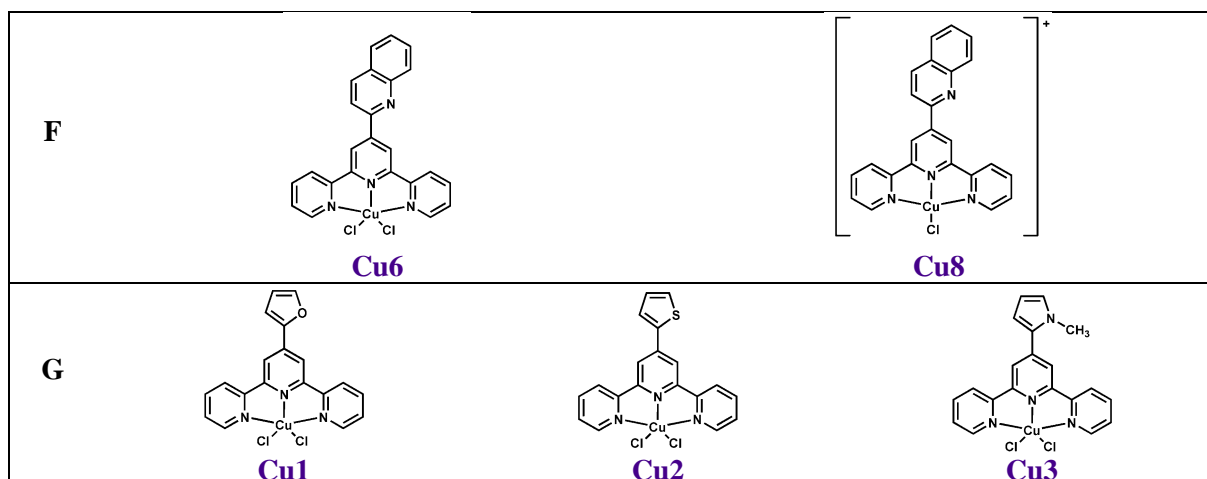
W doborze ligandów pod względem ich atrakcyjności w badaniach biologicznych kierowano się doniesieniami literaturowymi (Rozdział 4.1), a związki koordynacyjne do badań biologicznych zaprojektowano w taki sposób aby w efekcie realizacji eksperymentów biologicznych możliwym było wyznaczenie szeregu zależności pomiędzy właściwościami cytotoksycznymi otrzymanych układów a czynnikami strukturalnymi, w tym:

- **Rodzajem jonu metalu**



Porównywano w głównej mierze właściwości cytotoksyczne płasko-kwadratowych związków Pt(II) i Au(III) zawierających w sferze koordynacji te same ligandy. Otrzymanie czterokoordynacyjnego związku Cu(II) z ligandem 4'-(2-chinolino)-2,2',6',2''-terpirydynowym (2-quin-terpy) pozwoliło na przeprowadzenie analizy porównawczej w szeregu **Au4–Pt7–Cu8**. Ze względu na fakt, że terpirydynowe układy złota(III) oraz płasko-kwadratowe związki miedzi(II) z tym typem ligandów są rzadko spotykane w literaturze (Rozdział 7.1), uzyskane wyniki w tym zakresie są unikalne.

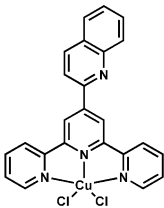
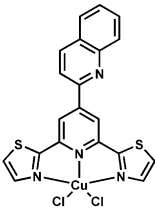
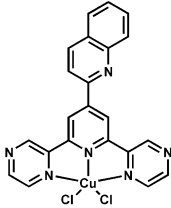
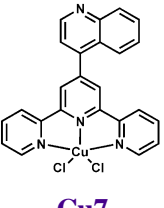
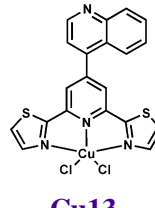
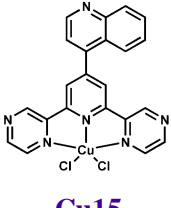
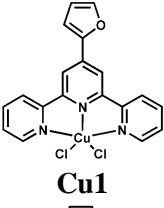
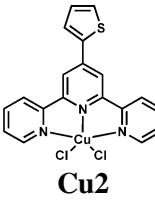
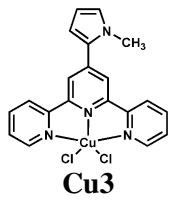
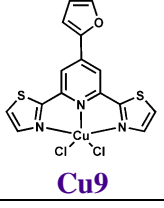
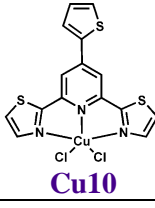
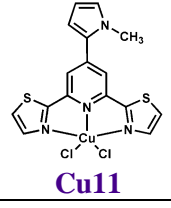
• Geometrią związku/ionu kompleksowego



Do uzyskania związków koordynacyjnych miedzi(II) o różnej geometrii wykorzystano dwie strategie: zastosowanie podczas syntezy różnych ligandów anionowych/przeciwjonów (**Cu6** vs. **Cu8**, grupa **F**) oraz wprowadzenie do rdzenia terpirydynowego podstawników o różnej zawadzie sterycznej (**Cu1–Cu3**, grupa **G**). Kation kompleksowy w związku **Cu8** wykazuje geometrię płaskiego kwadratu, a związek **Cu6**, który można traktować jako jego pięciokoordynacyjny odpowiednik charakteryzuje się geometrią piramidy tetragonalnej ( $\tau_5 = 0,09$ ). W szeregu **Cu1–Cu2–Cu3**, w efekcie wprowadzenia podstawnika 2-*N*-metylopirolowego (*mepyr*) o dużej zawadzie sterycznej, nastąpiła wyraźna deformacja geometrii kompleksu - od piramidy tetragonalnej ( $\tau_5 = 0,13$  dla **Cu1** i 0,07 dla **Cu2**) do geometrii zaburzonej bipiramidy trygonalnej ( $\tau_5 = 0,46$  dla cząsteczki B w **Cu3**). Strategię tą próbowano zastosować również dla związków z ligandami 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowymi (**Cu9**, **Cu10** i **Cu11**), jednakże w tym przypadku wprowadzenie podstawnika *mepyr* do rdzenia *dtpy* nie prowadziło do tak wyraźnej zmiany geometrii kompleksu ( $\tau_5$  dla **Cu9**, **Cu10** i **Cu11** wynosiły kolejno 0,08, 0,06 i 0,12).

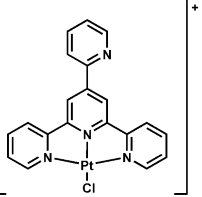
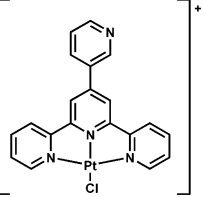
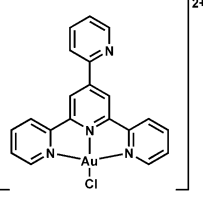
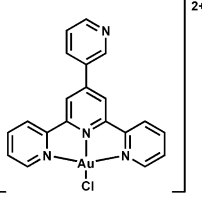
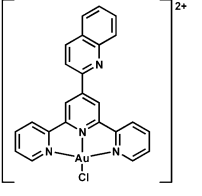
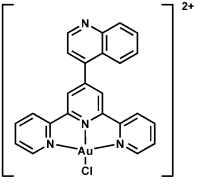
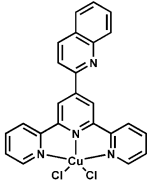
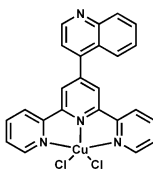
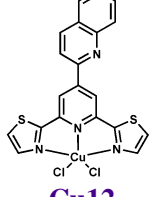
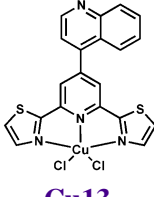
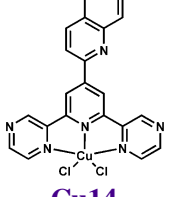
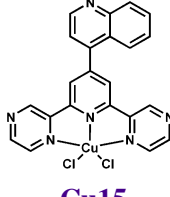
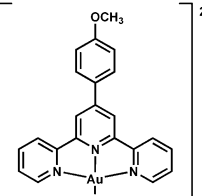
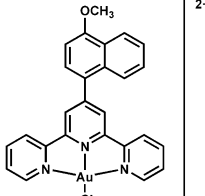
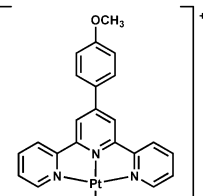
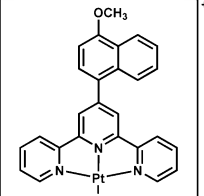
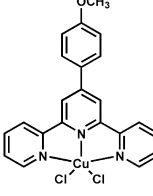
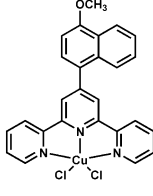


• **Rodzajem rdzenia liganda triiminowego**

<b>H</b>	 <b>Cu6</b>	 <b>Cu12</b>	 <b>Cu14</b>
	 <b>Cu7</b>	 <b>Cu13</b>	 <b>Cu15</b>
<b>J</b>	 <b>Cu1</b>	 <b>Cu2</b>	 <b>Cu3</b>
	 <b>Cu9</b>	 <b>Cu10</b>	 <b>Cu11</b>

Badania wpływu rdzenia na właściwości cytotoksyczne przeprowadzano dla trzech serii związków koordynacyjnych miedzi(II). Dla układów zawierających ligandy triiminowe z podstawnikami chinolinowymi badano zmiany cytotoksyczności wywołane zastąpieniem zewnętrznych pierścieni pirydynowych w 2,2',6',2''-terpirydynie przez pierścienie tiazolowe i pirazyłowe. Natomiast w przypadku związków koordynacyjnych Cu(II) zawierających ligandy z podstawnikami 2-furanylowym, 2-tiofenylowym i 2-N-metylopirolowym porównywano zmiany cytotoksyczności pomiędzy układami z pochodnymi 2,2',6',2''-terpirydyny a 2,6-di(tiazol-2-yl)pirydyny.

• **Rodzajem podstawnika R liganda triiminowego**

<b>K</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Pt5</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Pt6</b></p> </div> </div>	<b>L</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Au2</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Au3</b></p> </div> </div>
<b>M</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Au4</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Au5</b></p> </div> </div>	<b>N</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cu6</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cu7</b></p> </div> </div>
<b>O</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cu12</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cu13</b></p> </div> </div>	<b>P</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cu14</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cu15</b></p> </div> </div>
<b>Q</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Au6</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Au7</b></p> </div> </div>	<b>R</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Pt3</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Pt4</b></p> </div> </div>
<b>S</b> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cu4</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cu5</b></p> </div> </div>	

We wszystkich badanych związkach zastosowano jako podstawniki związki heterocykliczne lub aromatyczne, które ze względu na płaską strukturę pierścieni aromatycznych mogą brać udział w tworzeniu  $\pi$ -stackingowych wiązań z zasadami nukleinowymi w procesie interkalacji. Obecność w pierścieniach aromatycznych atomów azotu, tlenu lub siarki sprzyja natomiast tworzeniu wewnątrz- lub międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Z kolei, grupa metylowa zwiększa zawadę przestrzenną. Podstawniki wprowadzone do rdzenia triiminowego różniły się między sobą liczbą pierścieni aromatycznych (podstawniki 4-metoksyfenylowy i 4-metoksynaftylowy oraz 2-pirydynowy i 2-chinolinowy), położeniem atomu azotu w pierścieniu aromatycznym (podstawniki

2-pirydynowy i 3-pirydynowy) lub ułożeniem podstawnika względem centralnego pierścienia liganda triiminowego (podstawniki 2-chinolinowy i 4-chinolinowy).

Tabela 23 przedstawia wartości  $IC_{50}$  dla wybranych nowotworowych i zdrowych linii komórkowych po inkubacji badanymi związkami. Dodatkowo, celem określenia wpływu podstawnika wprowadzonego do triiminowego, wartości  $IC_{50}$  zostały wyznaczone dla związków  $[PtCl(terpy)](SO_3CF_3)$  oraz  $[AuCl(terpy)](PF_6)_2$  (**Au1**), zawierających niepodstawioną 2,2',6',2''-terpirydynę. Dla porównania natomiast badanych związków z innymi cytostatykami określono wartości  $IC_{50}$  dla linii komórkowych HCT116 i A2780 poddanych działaniu powszechnie stosowanej w chemioterapii cisplatyny. Wartości  $IC_{50}$  obliczone dla cisplatyny dla linii komórkowych HCT116 i A2780 wynosiły odpowiednio  $15,20 \pm 0,55 \mu M$  oraz  $IC_{50} = 3,4 \pm 0,2 \mu M$ .

**Tabela 23.** Wartości  $IC_{50}$  ( $\mu M$ ) dla wybranych nowotworowych i zdrowych linii komórkowych poddanych działaniu badanych związków złota(III), platyny(II) i miedzi(II). Szarym tłem oznaczono hodowle komórek zdrowych.

Linia komórkowa	Au2		Au3		$[AuCl(terpy)](PF_6)_2$	
HCT116	$0,48 \pm 0,57$		$0,33 \pm 0,14$		$0,63 \pm 0,20$	
A549	$4,65 \pm 3,07$		$4,41 \pm 2,50$		$5,66 \pm 2,12$	
MCF7	$2,30 \pm 0,86$		$0,69 \pm 0,11$		$0,61 \pm 0,27$	
NHDF	$0,93 \pm 1,01$		$1,09 \pm 0,43$		$3,95 \pm 1,16$	
BEAS-2B	$2,71 \pm 2,02$		$0,52 \pm 0,06$		$0,95 \pm 0,19$	
Linia komórkowa	Pt5		Pt6		$[PtCl(terpy)](SO_3CF_3)$	
HCT116	$30,92 \pm 10,40$		$4,49 \pm 0,34$		$45,74 \pm 2,52$	
Me45	$29,48 \pm 4,72$		$9,02 \pm 1,05$		$120,30 \pm 6,82$	
A549	$11,33 \pm 2,78$		$2,64 \pm 0,73$		> 50	
MCF7	$8,34 \pm 2,58$		$4,60 \pm 1,24$		$49,42 \pm 5,90$	
HeLa	$77,69 \pm 16,37$		$20,56 \pm 2,58$		$83,17 \pm 4,28$	
NHDF	$28,86 \pm 2,90$		$126,80 \pm 48,24$		$43,71 \pm 5,90$	
BEAS-2B	$7,44 \pm 1,34$		$4,32 \pm 0,98$		$80,91 \pm 8,74$	
Linia komórkowa	Au4		Au5		Pt7	Cu8
HCT116	$0,24 \pm 0,12$		$0,39 \pm 0,13$		$0,61 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,07$
A2780	$0,38 \pm 0,06$		$0,91 \pm 0,15$		$7,12 \pm 0,92$	$0,37 \pm 0,08$
Zdrowe fibroblasty	$14,34 \pm 0,57$		>100		>100	$7,2 \pm 1,4$
Linia komórkowa	Au6	Au7	Pt3	Pt4	Cu4	Cu5
HCT116	$0,45 \pm 0,08$	$0,27 \pm 0,06$	$1,62 \pm 0,05$	$2,94 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,06$
A2780	$1,78 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,18$	$9,69 \pm 0,04$	$16,12 \pm 0,07$	$2,54 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,05$
Zdrowe fibroblasty	$30,33 \pm 0,11$	$85,24 \pm 0,10$	$60,11 \pm 0,06$	>100	<0,3	$32,78 \pm 0,06$
Linia komórkowa	Cu1	Cu2	Cu3	Cu9	Cu10	Cu11
HCT116	$17,3 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,1$	> 100	$81,7 \pm 0,3$	$20,5 \pm 0,4$	> 100
A2780	$2,9 \pm 0,1$	> 100	> 100	$5,9 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
A549	$20,5 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	> 100	$64,3 \pm 0,3$	$22,6 \pm 0,3$	$70,1 \pm 0,4$
MCF7	$43 \pm 0,3$	> 100	> 100	> 100	$62,3 \pm 0,5$	$89 \pm 0,5$
Zdrowe fibroblasty	$59,5 \pm 0,5$	> 100	> 100	> 100	$23,4 \pm 0,2$	> 100
Linia komórkowa	Cu6	Cu7	Cu12	Cu13	Cu14	Cu15
HCT116	$0,3 \pm 0,09$	$0,3 \pm 0,06$	>100	>100	$0,2 \pm 0,08$	>100
A2780	$0,5 \pm 0,08$	$0,5 \pm 0,09$	$2,4 \pm 0,13$	$16,5 \pm 0,14$	$0,6 \pm 0,06$	$75 < IC_{50} < 100$
Zdrowe fibroblasty	$9,4 \pm 0,02$	>50	>50	>50	$27,64 \pm 0,11$	>50

Analiza danych zawartych w tabeli pozwala stwierdzić:

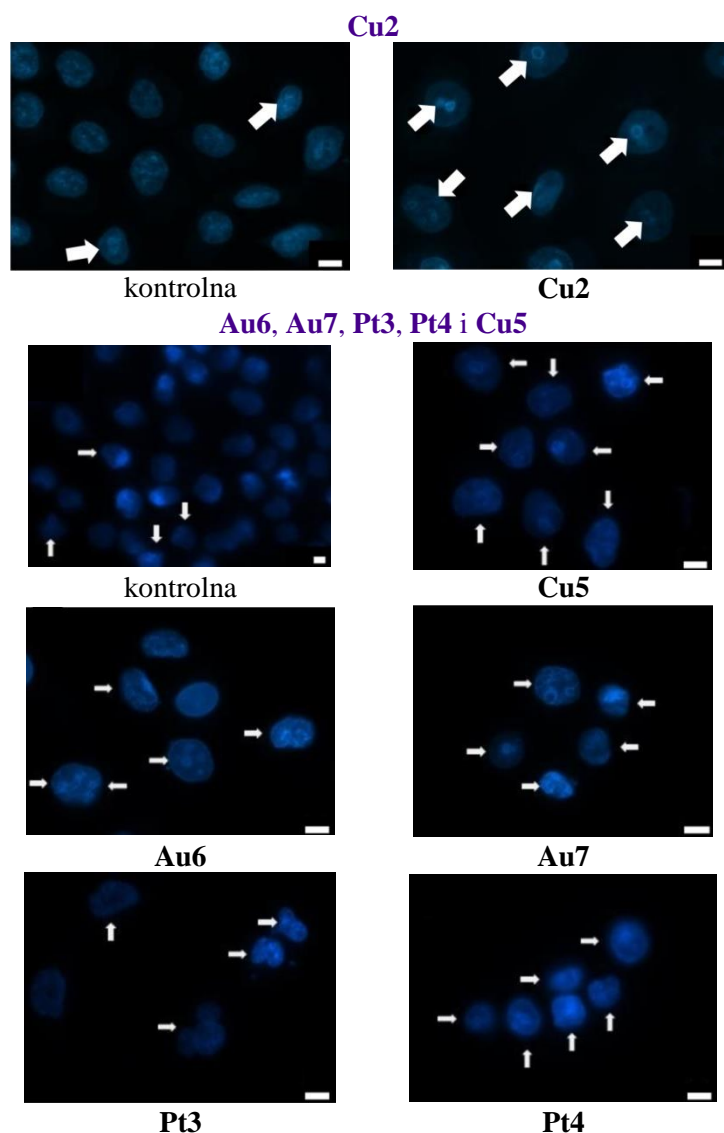
- Związki złota(III) **Au1–Au7**, platyny(II) **Pt6** i **Pt7** oraz związki miedzi(II) **Cu4–Cu7** i **Cu14** wykazują niższe wartości  $IC_{50}$  od powszechnie stosowanej cisplatyny względem komórek nowotworowych.
- Wszystkie związki złota(III) wykazują niższe wartości  $IC_{50}$  w porównaniu z ich analogicznymi związkami platyny(II), niestety często również względem zdrowych komórek. Wyjątkiem jest **Au5**, który nie wykazywał szkodliwości dla komórek zdrowych. Zwiększona cytotoksyczność związków złota(III) najprawdopodobniej jest związana z większym ładunkiem jonu koordynacyjnego: 2+ dla złota(III) w porównaniu do 1+ dla platyny(II).
- Podstawniki heterocykliczne oraz aromatyczne wprowadzone do centralnego pierścienia 2,2',6',2"-terpirydyny zwiększają właściwości cytotoksyczne związków kompleksowych złota(III) i platyny(II). Wartości  $IC_{50}$  płaskokwadratowych związków Pt(II) i Au(III) są niższe w porównaniu z wartościami dla związków z niepodstawioną 2,2',6',2"-terpirydyną. Co ciekawe, efekt ten jest znacznie wyraźniejszy w przypadku związków Pt(II) niż Au(III) (zwiększenie własności cytotoksycznych było maksymalnie 2,3-krotne dla związków złota(III), natomiast dla związków platyny(II) – zaobserwowano nawet 15-krotny wzrost cytotoksyczności w porównaniu do niepodstawionego analogu terpirydynowego).
- Większą cytotoksyczność wykazują związki z większą liczbą pierścieni aromatycznych w podstawniku R (np. porównując podstawniki 4-metoksyfenylowy i 4-metoksynaftylowy oraz 2-pirydynowy i 2-chinolinowy). Wyjątkiem w tej grupie jest związek **Pt3**, którego zwiększona cytotoksyczność wynika najprawdopodobniej z obecności w jego strukturze anionu tetrafenyloboranowego.
- W przypadku związków platyny(II) i złota(III) z ligandami terpirydynowymi zawierającymi podstawniki pirydynowe różniące się położeniem azotu: 2-py i 3-py (**Pt5–Pt6** i **Au2–Au3**), silniejszy efekt cytotoksyczny względem nowotworowych linii komórkowych stwierdzono w obydwu parach z 3-py. Położenie azotu w pozycji *meta* prawdopodobnie sprzyja tworzeniu się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych z nicią DNA. Dodatkową zaletą kompleksu platyny(II) z podstawnikiem 3-pirydynowym (**Pt6**) jest jego nieszkodliwość względem linii komórek zdrowych NHDF.
- W przypadku związków miedzi(II) różniących się ułożeniem podstawnika chinolinowego względem centralnego pierścienia liganda triiminowego (2-quin: **Cu6**, **Cu12**, **Cu14** oraz 4-quin: **Cu7**, **Cu13**, **Cu15**) stwierdzić można, że podstawnik 2-quin zapewnia wyższą cytotoksyczność związku. Również związki złota(III): **Au4** i **Au5** wykazują tą samą

zależność. Prawdopodobnie wynika to z tworzenia się wewnątrzcząsteczkowego wiązania C–H...N(4), dzięki któremu zahamowany zostaje obrót podstawnika względem rdzenia liganda, co w konsekwencji najprawdopodobniej ułatwia proces interkalacji związku do DNA.

- Zastąpienie zewnętrznych pierścieni pirydynowych 2,2',6',2''-terpirydyny przez pierścienie tiazolowe w pięciokoordynacyjnych związkach miedzi(II) prowadzi do obniżenia właściwości cytotoksycznych. Jednakże w porównaniu do terpirydynowych analogów związki 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowe (**Cu9–Cu13**) są wysoce selektywne względem linii komórek nowotworowych A2780. Wywoływanie śmierci tylko jednego typu komórek nowotworowych przy jednoczesnym braku działania na pozostałe komórki organizmu jest jedną ze strategii doboru leków w terapii antynowotworowej, gdyż to właśnie efekty uboczne wywołane uszkodzaniem przez lek zdrowych narządów są na ogół cechą limitującą jego dawkę.
- Właściwości cytotoksyczne związków miedzi(II) z rdzeniem 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (*dppy*: **Cu14** i **Cu15**) silnie zależą od rodzaju wprowadzonego podstawnika R. Podczas gdy związek z podstawnikiem 2-chinolinowym (**Cu14**) wykazuje właściwości silnie cytotoksyczne, porównywalne do właściwości analogu terpirydynowego, to związek z podstawnikiem 4-chinolinowym (**Cu15**) jest bardzo mało aktywny w badanym przedziale stężeń.
- Płasko-kwadratowy związek miedzi(II) **Cu8** wykazuje zdecydowanie silniejsze właściwości cytotoksyczne w porównaniu z jego pięciokoordynacyjnym odpowiednikiem **Cu6**. Co ważne, **Cu8** jest jednym z najbardziej cytotoksycznych układów spośród badanych związków miedzi(II). Ze względu na stosunkowo dużą szkodliwość dla zdrowych fibroblastów charakteryzuje się jednak gorszą selektywnością.
- Zmianie geometrii związku miedzi(II) z piramidy tetragonalnej (**Cu1** i **Cu2**) na zniekształconą bipiramidę trygonalną (**Cu3**) towarzyszy spadek właściwości cytotoksycznych. Związek **Cu3** okazał się nie być szkodliwym dla żadnej linii komórkowej w badanym zakresie stężeń.

Wybrane związki posiadające najsilniejsze właściwości cytotoksyczne wobec linii komórek nowotworowych i jednocześnie niską szkodliwość dla komórek zdrowych zostały poddane dalszym badaniom. W celu dokładniejszego poznania mechanizmu śmierci komórkowej wywołanej działaniem badanych związków zastosowano między innymi mikroskopię fluorescencyjną. Komórki linii HCT116 (dla **Au6**, **Au7**, **Pt3**, **Pt4**, **Cu2**, **Cu5**,

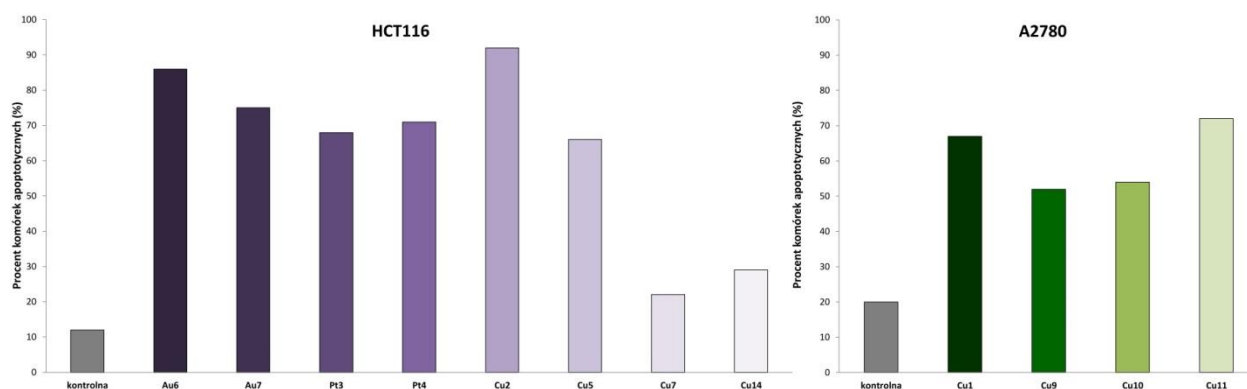
**Cu7** i **Cu14**) lub A2780 (dla **Cu1** i **Cu9–11**) poddawane były 48-godzinnej inkubacji z podanymi w nawiasach związkami w ilości odpowiadającej stężeniu  $IC_{50}$  (lub 0,1% DMSO w przypadku próby kontrolnej) w medium hodowlanym DMEM, a następnie zostały wybarwione barwnikiem Hoechst 33258, po czym przeprowadzono obserwacje mikroskopowe przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego. Obrazy mikroskopowe pozwoliły na obserwację wybarwionych przez barwnik nici DNA znajdujących się w jądrze komórkowym. W przypadku komórek martwych nie obserwuje się wybarwienia (barwnik nie dostaje się do wnętrza komórek), a dla komórek apoptotycznych uwidaczniają się charakterystyczne zmiany kondensacji i fragmentacji DNA (Rysunek 49 i S16 w Aneksie). W przypadku wszystkich badanych układów stwierdzono mniejszą ilość komórek wybarwionych w porównaniu do próby kontrolnej.



**Rysunek 49.** Barwienie Hoechst komórek linii HCT116 inkubowanych z wybranymi związkami koordynacyjnymi. Strzałkami oznaczono widoczne w komórkach zmiany apoptotyczne.

Skala w prawym dolnym rogu = 10  $\mu$ M.

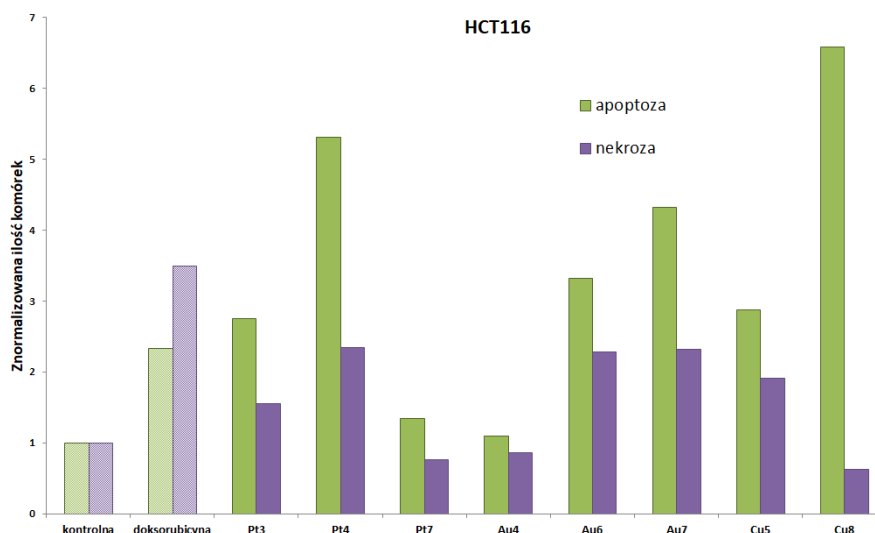
W porównaniu z próbą kontrolną stwierdzono także wzrost liczby komórek apoptotycznych (Rysunek 50). W przypadku komórek linii HCT116 inkubowanych ze związkami złota(III) następował około 7-krotny wzrost ilości komórek wykazujących apoptozę w porównaniu do próby kontrolnej. Dla związków platyny(II) - wzrost był 6-krotny, natomiast komórki HCT116 inkubowane ze związkami Cu(II) wykazywały z reguły 2-krotnie większą ilość komórek w fazie apoptozy, natomiast związek **Cu2** powodował 6-krotny wzrost komórek apoptotycznych w odniesieniu do próby kontrolnej, a więc porównywalnie do związków Pt(II) i Au(III). Związkami powodującymi najwięcej zmian apoptotycznych w tej linii komórkowej były wspomniane **Cu2** oraz **Au6**. Wyraźny wzrost liczby komórek apoptotycznych stwierdzono także dla komórek linii A2780 poddanych działaniu związkom miedzi(II). W przypadku tych eksperymentów, liczba komórek w fazie apoptozy zwiększała od 2,5 do 3,5 razy w porównaniu do próby kontrolnej, a najsilniejszy efekt stwierdzono dla związku **Cu11**.



**Rysunek 50.** Procent komórek apoptotycznych występujących w obrazie mikroskopowym po inkubacji komórek z wybranymi związkami i w próbie kontrolnej. Pomiar przy użyciu mikroskopii fluorescencyjnej po uprzednim barwieniu Hoechst 33258.

Mechanizm śmierci komórkowej na drodze apoptozy potwierdzono także za pomocą cytometrii przepływowej, którą wykonano dla komórek linii HCT116 poddanych działaniu związków **Pt3**, **Pt4**, **Pt7**, **Au4**, **Au6**, **Au7**, **Cu5** oraz **Cu8** (Rysunek 51). Wszystkie związki powodowały wzrost ilości komórek apoptotycznych, nawet powyżej wartości próby dodatniej wykonanej z doksorubicyną (oprócz **Pt7** oraz **Au4**, jednak oba związki nadal zwiększały ilość komórek w apoptozie w porównaniu do kontroli). Największy wzrost wykazywał **Cu8**. Odwrotna zależność natomiast jest widoczna w przypadku komórek w nekrozie. Wszystkie związki wywołują niższą ilość śmierci nekrotycznej niż doksorubicyna, a dla związków z ligandem *2-quin-terpy* (**Pt7**, **Au4** oraz **Cu8**) wartości te są nawet niższe niż w próbie kontrolnej z DMSO.

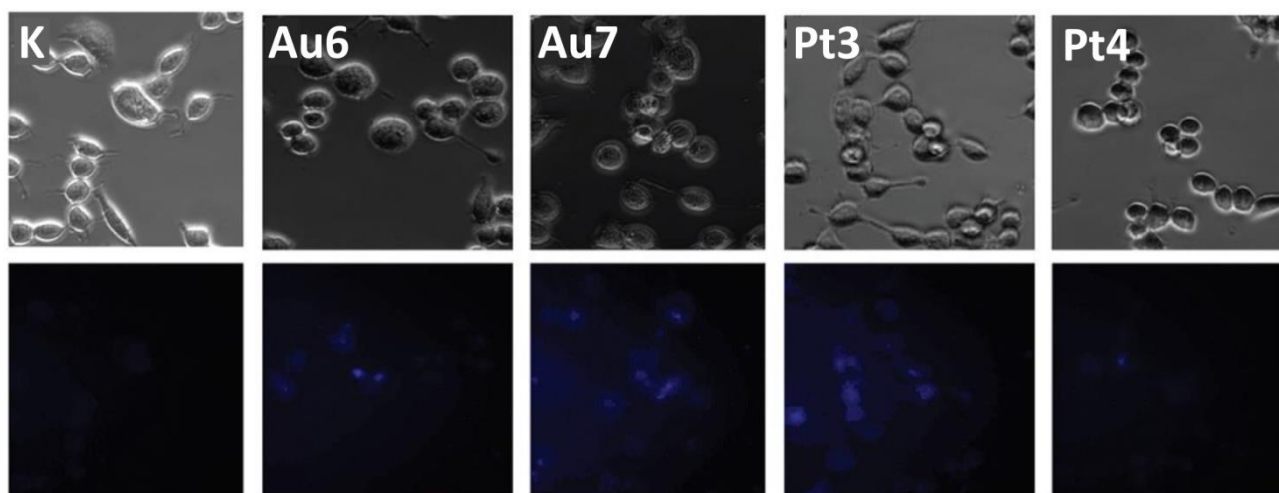




**Rysunek 51.** Ilość komórek apoptotycznych oraz nekrotycznych w linii komórkowej HCT116 po inkubacji komórek z stężeniem odpowiadającym  $IC_{50}$  wybranych związków. Pomiar przy użyciu cytometrii przepływowej po uprzednim barwieniu Aneksyną V-FITC i jodkiem propidyny. Jako próby kontrolnej użyto 0.1% (v/v) DMSO oraz dokсорubicyny ( $0,4 \mu M$ ) jako porównawczej próby dodatniej. Ilość komórek znormalizowano względem próby kontrolnej.

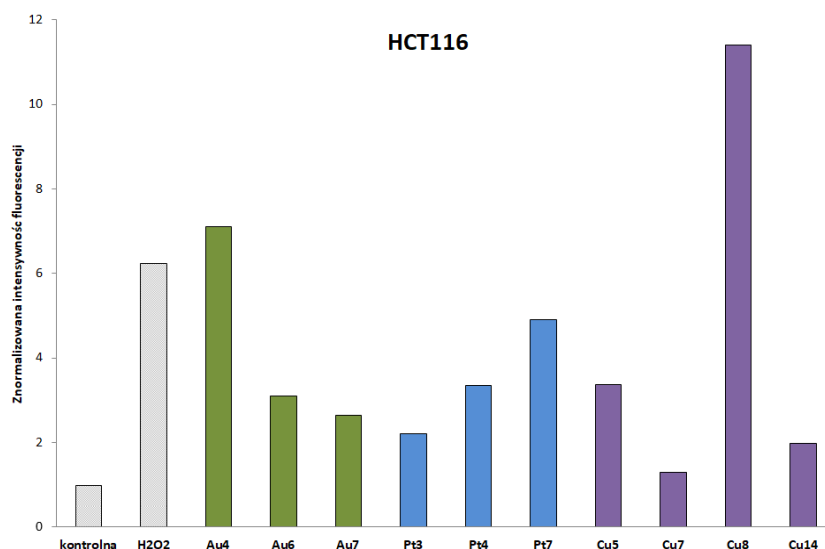
Co ważne, mechanizm śmierci komórkowej na drodze apoptozy jest niezwykle pożądanym. Apoptoza, jako czynna śmierć komórkowa, w przeciwieństwie do nekrozy nie wywołuje w stanie zapalnego w okolicznych tkankach, co jest szczególnie ważne w przypadku obniżenia niepożądanych efektów ubocznych potencjalnego leku przeciwnowotworowego.

Dla dwóch związków złota(III) **Au6** i **Au7** oraz dwóch związków platyny **Pt3** i **Pt4** wykazujących właściwości luminescencyjne zostały dodatkowo przeprowadzone badania mające na celu określenie stopnia ich internalizacji przez komórki HCT116. W tym celu komórki linii HCT116 inkubowano przez 3 godziny z odpowiednimi związkami w stężeniach odpowiadających dziesięciokrotnej wartości  $IC_{50}$ , po czym rejestrowano obrazy przy użyciu mikroskopii fluorescencyjnej (Rysunek 52). Wszystkie próby zawierające badane związki koordynacyjne wykazały niebieską fluorescencję, przy czym komórki inkubowane ze związkami złota(III) wykazywały wyższą intensywność fluorescencji niż w przypadku związków platyny(II), co koreluje z ich wyższą cytotoksycznością. W przypadku prób z udziałem związków **Au6** i **Pt3** obszarem, w którym obserwowano zwiększoną intensywność luminescencji było jądro komórkowe, natomiast dla prób z **Au7** i **Pt4** luminescencja była również widoczna w obszarze cytoplazmy komórek. Prawdopodobnie bardziej płaska struktura liganda w **Au6** i **Pt3** (kąt skręcenia podstawnika względem centralnego pierścienia liganda wynosił odpowiednio  $7,14^\circ$  i  $10,39^\circ$ ) niż **Au7** i **Pt4** ( $46,33^\circ$  i  $39,79^\circ$ ) sprzyjała silniejszemu oddziaływaniu związków z nicią DNA, a więc ich kumulacji w jądrze komórkowym.



**Rysunek 52.** Wybrany fragment obrazu mikroskopowego komórek HCT166 inkubowanych z  $10 \times IC_{50}$  związków **Au6** i **Au7**; **Pt3** i **Pt4** oraz próba kontrolna (**K**) nie zawierająca badanych związków.

Jednym z czynników mogących wywoływać śmierć komórek nowotworowych jest powstawanie reaktywnych form tlenu (RFT). Mechanizm śmierci komórkowej na drodze powstawania RFT jest szczególnie częsty wśród związków koordynacyjnych metali przejściowych ze względu na ich zdolność generowania reaktywnych form tlenu na drodze reakcji Habera-Weissa (Rozdział 4.1). RFT zaburzają cykle utleniania-redukcji oraz niszczą układy występujące w żywych komórkach, prowadząc do apoptozy. W celu określenia, czy badane związki indukują powstawanie reaktywnych form tlenu wykonano pomiary fluorescencji  $H_2DCF-DA$ , który dodawano do komórek linii HCT116 inkubowanych z dodatkiem 0,1% DMSO dla próby kontrolnej, 25  $\mu M$  nadtlenu wodoru dla próby dodatniej oraz prób poddanych działaniu związków **Au4**, **Au6**, **Au7**, **Pt3**, **Pt4**, **Pt7** oraz **Cu5**, **Cu7**, **Cu8** i **Cu14** w swoich stężeniach  $IC_{50}$  (Rysunek 53). Badania wykazały, że wszystkie badane związki powodowały powstawanie RFT w ilościach wyższych niż dla próby kontrolnej, chociaż w przypadku związku **Cu7** wzrost ten był niewielki. Uzyskane wyniki dobrze korelują z tymi otrzymanymi na drodze mikroskopii fluorescencyjnej co sugeruje, że mechanizm śmierci komórkowej w przypadku badanych związków opiera się w dużym stopniu na generowaniu reaktywnych form tlenu. Związek wykazujący w tym badaniu najsilniejsze własności to **Cu8**, co może sugerować, że jego nietypowa jak na kompleks miedzi(II) cztero-koordynacyjna struktura molekularna sprzyja generacji reaktywnych form tlenu w komórkach. Wynik ten pokrywa się ze zwiększonym potencjałem pro-apoptotycznym tego związku miedzi(II).

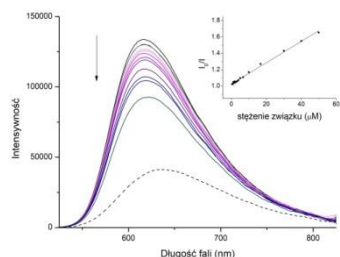


**Rysunek 53.** Indukcja reaktywnych form tlenu (RFT) w linii komórkowej HCT116 po inkubacji komórek z wybranymi związkami, w próbie kontrolnej (0,1% DMSO) i dodatniej (25  $\mu$ M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Pomiar przy użyciu metody fluorescencyjnej H<sub>2</sub>DCF-DA. Intensywność fluorescencji próbek znormalizowano względem próby kontrolnej.

Istotny wpływ na cytotoksyczność danego związku może mieć również sposób i siła wiązania cząsteczki związku z DNA. Opis sposobów oddziaływania terpirydynowych związków koordynacyjnych z DNA został przedstawiony w rozdziale 4.1 części teoretycznej. Celem sprawdzenia występowania interkalacyjnego oddziaływania z ct-DNA oraz jego siły dla wybranych związków (**Au1–Au5**, **Pt5–Pt7**, **Cu6–8** i **Cu12–15**) wykonano pomiary pozornej stałej wiązania  $K_{app}$  metodą konkurencyjnej interkalacji z użyciem bromku etydyny (EB). EB wykazuje pasmo emisji w zakresie około 620 nm, które w przypadku jego interkalacji z DNA ulega znacznemu wzmocnieniu. Dodatek konkurencyjnego interkalatora powoduje spadek intensywności luminescencji bromku etydyny proporcjonalny do stężenia dodawanego interkalatora. Pomiar wygaszenia fluorescencji bromku etydyny (EB) spowodowany dodatkiem konkurencyjnego interkalatora (badanego związku) pozwala na wyznaczenie stałej Sterna-Volmera  $K_{SV}$  oraz pozornej stałej wiązania  $K_{app}$ . Współczynnik kierunkowy zależności liniowej  $\frac{I_0}{I}([Q])$  określa stałą  $K_{SV}$ , ta natomiast pozwala na obliczenie  $K_{app}$  (Rozdział 6.4.7).

Do badań wybrano związki Au(III), Pt(II) i Cu(II) z ligandami zawierającymi jako podstawniki pirydynę i chinolinę: 2-py, 3-py oraz 2-quin i 4-quin. Ze względu na różnice w położeniu atomu azotu w heterocyklicznym podstawniku odpowiednie pary związków (2-py i 3-py oraz 2-quin i 4-quin) różniły się „ułożeniem” i kątem skreślenia podstawnika względem płaszczyzny centralnej pirydyny, co szczegółowo przedyskutowano w rozdziale dotyczącym wyników badań strukturalnych dla tych układów (Rozdział 7.1). W celu sprawdzenia wpływu

podstawnika wykonano dodatkowo badania dla układów z niepodstawioną terpirydyną. Otrzymane wykresy spadku luminescencji adduktu EB–DNA wraz ze wzrostem stężenia badanych związków przedstawia Rysunek 54. Wszystkie badane związki nie wykazywały własnej luminescencji przy ekscytacji adduktu EB–DNA.

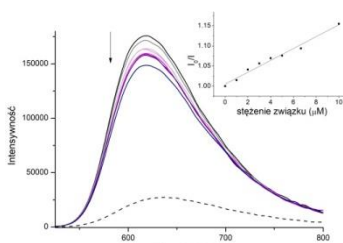


$$R^2 = 0,99583$$

$$\text{slope} = 13016 \pm 210$$

$$\text{intercept} = 1,0251 \pm 0,0038$$

**Pt(terpy)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)**

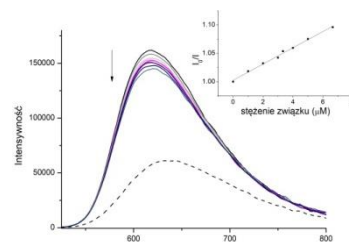


$$R^2 = 0,98017$$

$$\text{slope} = 14763 \pm 792$$

$$\text{intercept} = 1,0049 \pm 0,0040$$

**Pt5**

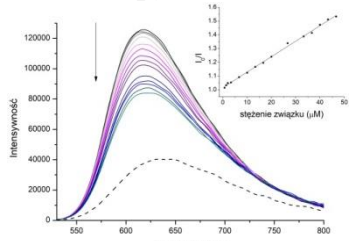


$$R^2 = 0,99352$$

$$\text{slope} = 14319 \pm 436$$

$$\text{intercept} = 1,0025 \pm 0,0016$$

**Pt6**

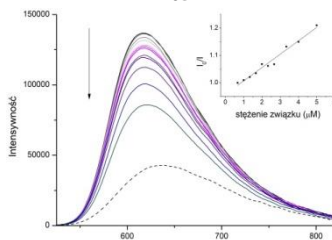


$$R^2 = 0,99731$$

$$\text{slope} = 11236 \pm 156$$

$$\text{intercept} = 1,0168 \pm 0,0040$$

**Pt7**

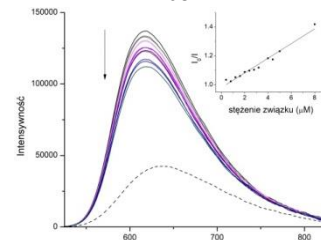


$$R^2 = 0,97275$$

$$\text{slope} = 48978 \pm 2729$$

$$\text{intercept} = 0,9578 \pm 0,0075$$

**Au1**

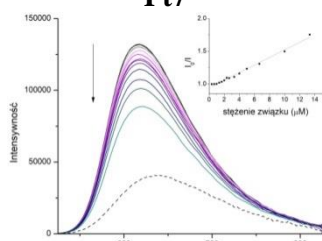


$$R^2 = 0,96596$$

$$\text{slope} = 50711 \pm 2866$$

$$\text{intercept} = 0,9814 \pm 0,0104$$

**Au2**

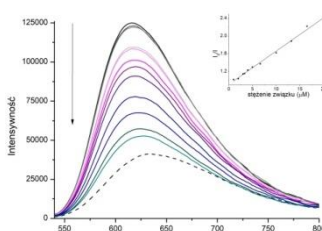


$$R^2 = 0,99039$$

$$\text{slope} = 57800 \pm 1579$$

$$\text{intercept} = 0,9441 \pm 0,0084$$

**Au3**

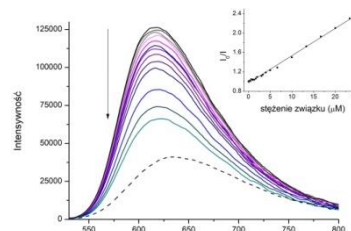


$$R^2 = 0,99449$$

$$\text{slope} = 75077 \pm 1766$$

$$\text{intercept} = 0,9095 \pm 0,0173$$

**Au4**

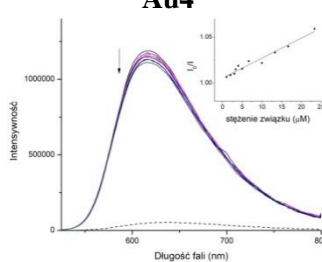
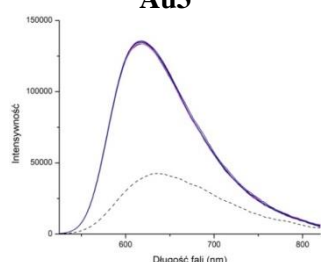


$$R^2 = 0,99609$$

$$\text{slope} = 56346 \pm 882$$

$$\text{intercept} = 0,9683 \pm 0,0086$$

**Au5**

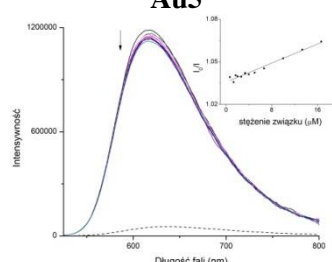


$$R^2 = 0,95965$$

$$\text{slope} = 2182 \pm 141$$

$$\text{intercept} = 1,0054 \pm 0,0015$$

**Cu6**

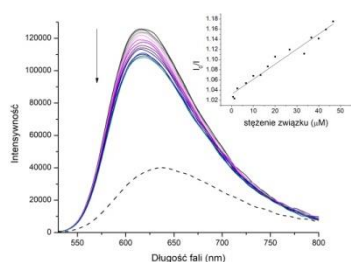


$$R^2 = 0,96855$$

$$\text{slope} = 1674 \pm 87$$

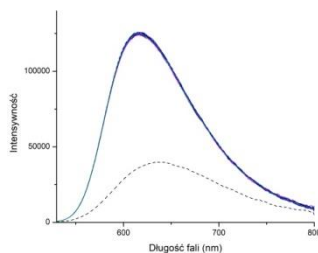
$$\text{intercept} = 1,0357 \pm 0,0006$$

**Cu7**

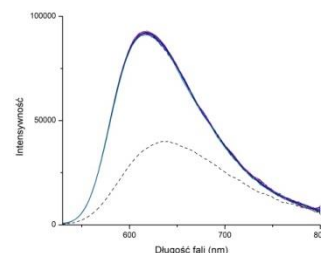


$R^2 = 0,96365$   
 slope =  $2957 \pm 159$   
 intercept =  $1,0319 \pm 0,0042$

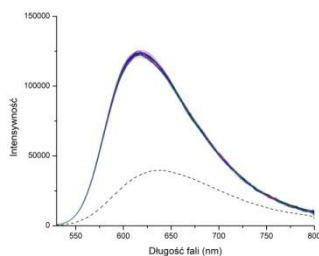
**Cu8**



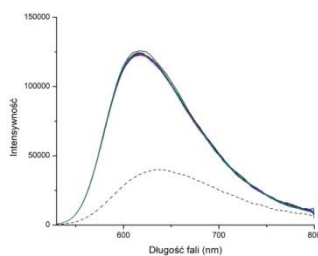
**Cu12**



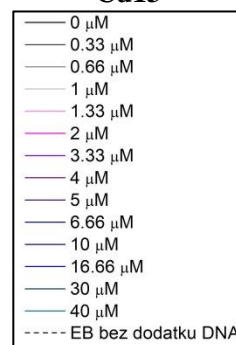
**Cu13**



**Cu14**



**Cu15**



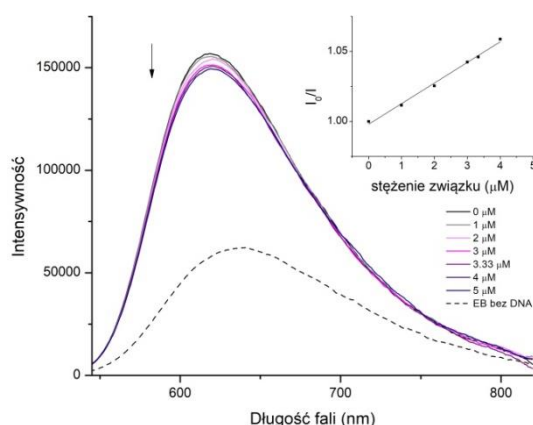
**Rysunek 54.** Wykresy spadku luminescencji adduktu EB/DNA wraz ze wzrostem stężenia badanego związku. Linia przerywaną zaznaczono luminescencję wolnego EB. Wykresy w prawym górnym rogu przedstawiają zależność  $\frac{I_0}{I}$  ( $[Q]$ ), natomiast pod wykresami podano dane regresji liniowej (obliczone przy pomocy wbudowanej funkcji programu OriginPro 8).

Dla związków miedzi **Cu12–15** oraz  $[\text{CuCl}_2(\text{terpy})]$  nie potwierdzono liniowej zależności pomiędzy stężeniem użytego interkalatora a intensywnością luminescencji. Najprawdopodobniej związki te nie oddziałują z DNA poprzez interkalację, a za ich cytotoksyczność względem komórek rakowych odpowiada inny niż interkalacyjny mechanizm działania.

Dla pozostałych przebadanych przeze mnie związków można było wyznaczyć liniową zależność zaniku luminescencji adduktu EB–DNA. Obliczone wartości stałych Sterna–Volmera ( $K_{SV}$ ) oraz pozornej stałej interkalacji  $K_{app}$  przedstawiono w Tabeli 24. Dla związku **Pt6** eksperyment powtórzono także z dodatkiem 100  $\mu\text{M}$  soli NaCl, która powodowała zmianę siły jonowej badanych roztworów i eliminowała wystąpienie zewnętrznych oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy DNA a jonami kompleksowymi związku. Dodatek NaCl nie wywoływał dużej zmiany wartości stałej, co oznacza niewielki wpływ oddziaływań elektrostatycznych na wartość stałej wiązania  $K_{app}$  (Rysunek 55).

**Tabela 24.** Wartości  $K_{SV}$  i  $K_{app}$  dla badanych terpirydynowych związków koordynacyjnych.

Związek	$K_{SV} [M^{-1}]$	$K_{app} [M^{-1}]$
<b>[PtCl(terpy)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)</b>	$1,30 \times 10^4$	$6,67 \times 10^6$
<b>Pt5</b>	$1,48 \times 10^4$	$7,42 \times 10^6$
<b>Pt6</b>	$1,43 \times 10^4$	$7,17 \times 10^6$
<b>Pt7</b>	$1,12 \times 10^4$	$5,75 \times 10^6$
<b>Au1</b>	$4,90 \times 10^4$	$2,35 \times 10^7$
<b>Au2</b>	$5,07 \times 10^4$	$2,49 \times 10^7$
<b>Au3</b>	$5,78 \times 10^4$	$2,74 \times 10^7$
<b>Au4</b>	$7,51 \times 10^4$	$3,45 \times 10^7$
<b>Au5</b>	$5,63 \times 10^4$	$2,73 \times 10^7$
<b>[CuCl<sub>2</sub>(terpy)]</b>	—	—
<b>Cu6</b>	$2,18 \times 10^3$	$1,10 \times 10^6$
<b>Cu7</b>	$1,67 \times 10^3$	$8,68 \times 10^5$
<b>Cu8</b>	$2,96 \times 10^3$	$1,53 \times 10^6$



$$R^2 = 0,9928$$

$$\text{slope} = 14713 \pm 561$$

$$\text{intercept} = 0,9980 \pm 0,0015$$

$$K_{SV} = 1,47 \times 10^4 M^{-1}$$

$$K_{app} = 7,30 \times 10^6 M^{-1}$$

**Rysunek 55.** Wykresy spadku luminescencji adduktu EB/DNA wraz ze wzrostem stężenia związku **Pt6** z dodatkiem 100  $\mu M$  NaCl. Linia przerywaną zaznaczono luminescencję wolnego EB. Wykres w prawym górnym rogu – zależność  $\frac{I_0}{I}$  ( $[Q]$ ).

Analiza otrzymanych wyników badań pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Siła i typ wiązania badanych związków z DNA silnie zależy od rodzaju atomu centralnego oraz typu rdzenia i podstawnika liganda triiminowego.
- Najwyższe wartości  $K_{app}$  ( $2,3 \times 10^7 - 3,5 \times 10^7 M^{-1}$ ), porównywalne do powszechnie używanego interkalatora bromku etydy (  $1 \times 10^7 M^{-1}$  ), wykazywały wszystkie badane związki złota(III). Nieco niższe wartości  $K_{app}$  były obserwowane dla związków platyny(II), co koreluje z wynikami badań cytotoksycznych ( $IC_{50}$ ) i odpowiada w dużym stopniu zwiększonemu dodatniemu ładunkowi związków złota(III) w porównaniu do związków platyny(II).
- Analiza porównawcza terpirydynowych związków **Au2**, **Au3** i **Au4** z ich analogami platynowymi **Pt5**, **Pt6** i **Pt7** pozwala zauważyć odmienne trendy w wartościach  $K_{app}$  w zależności od rodzaju podstawnika liganda terpirydynowego. W szeregu **Pt5** (2-py-terpy),

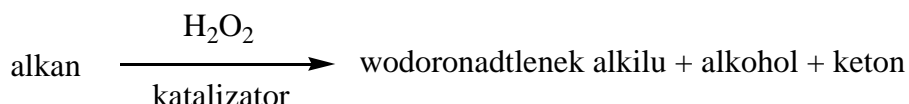


**Pt6** (3-py-terpy) i **Pt7** (2-quin-terpy) obserwuje się spadek wartości  $K_{app}$ . W tym przypadku wprowadzenie podstawnika 2-quin do szkieletu *terpy* powoduje spadek siły interkalacji związku **Pt7** nawet poniżej wartości dla związku z niepodstawioną 2,2':6',2''-terpirydyną [Pt(terpy)Cl](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). Z kolei, związek **Au4** (2-quin-terpy) jest najsilniejszym interkalatorem w grupie badanych związków złota(III), a w szeregu **Au2** (2-py-terpy) < **Au3** (3-py-terpy) < **Au4** (2-quin-terpy) obserwuje się wzrost wartości  $K_{app}$ .

- Związki złota(III) wykazują wzrost cytotoksyczności w linii komórkowej HCT116 wraz ze wzrostem siły interkalacji. Wzrost stałej  $K_{app}$  następuje w szeregu **Au1** < **Au2** < **Au5** < **Au3** < **Au4**, takim samym jak spadek wartości IC<sub>50</sub> dla linii HCT116. Sugeruje to znaczący udział interkalacji w tworzeniu cytotoksyczności tych związków.
- W porównaniu ze związkami Pt(II) i Au(III), związki miedzi(II) wykazują zdecydowanie słabsze zdolności do interkalacji z DNA. Najlepszym interkalatorem w tej grupie okazał się płasko-kwadratowy **Cu8** z ligandem charakteryzującym się zerowym kątem dwuściennym pomiędzy płaszczyzną *terpy* a płaszczyzną podstawnika ( $K_{app} = 1,53 \times 10^6$ ) oraz płasko-kwadratową geometrią sfery koordynacji. Z kolei dla związków **Cu12–15** oraz [CuCl<sub>2</sub>(terpy)] nie stwierdzono liniowej zależności pomiędzy stężeniem użytego interkalatora a intensywnością luminescencji.
- Wprowadzenie podstawników chinolinowych do rdzenia *terpy* skutkuje zwiększeniem siły interkalacji związku miedzi(II) do DNA. W tej grupie zauważa się zależność pomiędzy siłą interkalacji do DNA a kątem skręcenia podstawnika R - im niższy kąt pomiędzy podstawnikiem chinolinowym a centralną pirydyną tym wyższe wartości  $K_{app}$ , rosnące w szeregu **Cu7** < **Cu6** < **Cu8**. Dostrzega się również podobną korelację parametru IC<sub>50</sub> dla komórek linii HCT116 w szeregu: **Cu7** ~ **Cu6** < **Cu8** oraz komórek zdrowych: **Cu7** < **Cu6** < **Cu8**, co może wskazywać na udział interkalacji tych związków w mechanizmie powodującym śmierć komórkową. Z kolei, zastąpienie zewnętrznych pierścieni pirydynowych tiazolowymi bądź pirazynowymi w związkach miedzi(II) z podstawnikami 2-quin lub 4-quin prowadzi do zaniku interkalacji tych związków (**Cu12–15**) do DNA.

## 9. Związki miedzi(II) jako katalizatory utleniania alkanów i alkoholi

W ramach niniejszej pracy doktorskiej został określony także potencjał katalityczny triiminowych związków miedzi(II). Aktywność katalityczna związków **Cu1–3**, **Cu6–7** oraz **Cu9–15** była badana w reakcji utleniania cykloheksanu za pomocą nadtlenu wodoru (50% wodny roztwór) lub wodoronadtlenku *tert*-butylu – TBHP (70% wodny roztwór). Jest to modelowa reakcja dla procesów utleniania alkanów do mieszaniny alkoholu, ketonu i nietrwałego wodoronadtlenku alkilu.<sup>298–301</sup>

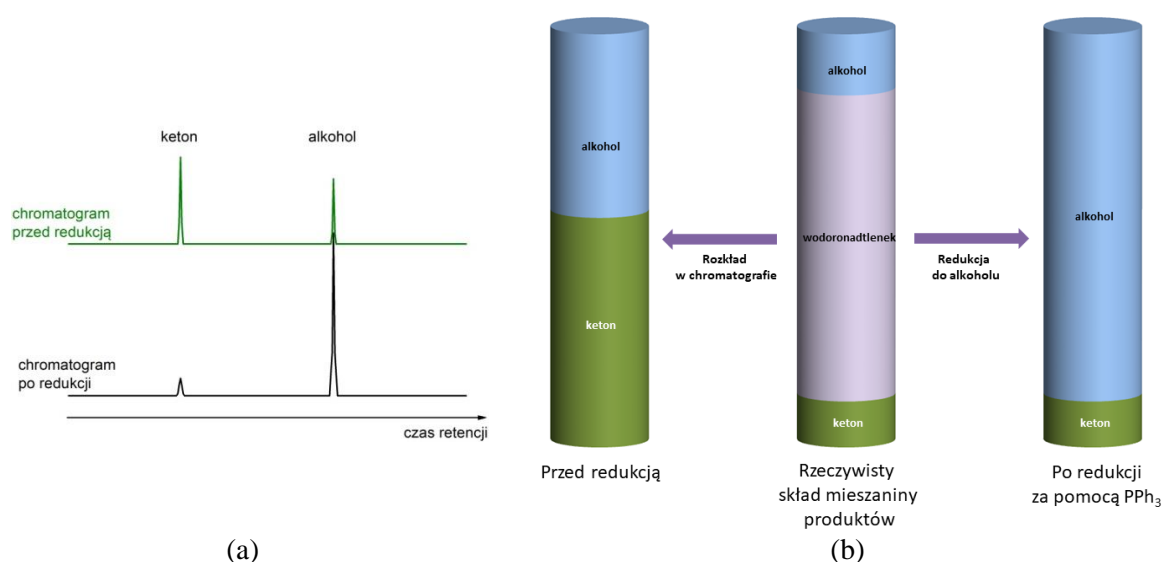


**Schemat 5.** Reakcja katalitycznego utleniania alkanów (w przypadku utleniania cykloheksanu są to cykloheksanol i cykloheksanon).

Bez udziału katalizatora reakcja praktycznie nie zachodzi. Ze względu na szerokie zastosowania produktów tych reakcji (alkoholi i ketonów), na przykład do produkcji poliamidu-6 oraz poliamidu-6,6, badania nad opracowaniem efektywnych katalizatorów tych procesów należą do jednych z najważniejszych wyzwań współczesnej katalizy i technologii chemicznej.<sup>299,302–306</sup>

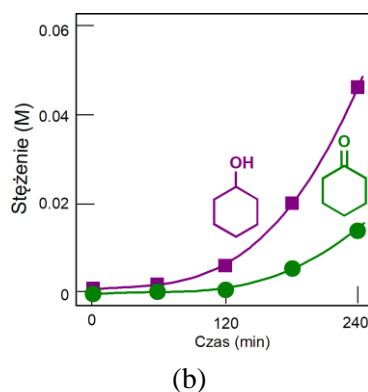
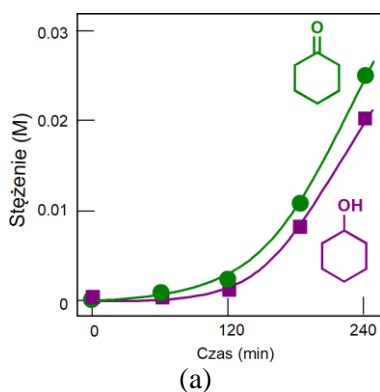
Katalizatory (**Cu1–3**, **Cu6–7** oraz **Cu9–15**) wprowadzano do układu reakcyjnego w postaci roztworów w acetonitrylu, a reakcję prowadzono w łagodnych warunkach (50–60° C) w obecności niewielkiej ilości kwasu azotowego(V). Dokładny mechanizm działania HNO<sub>3</sub> nie jest do końca poznany. Bez wątpienia kwas HNO<sub>3</sub> wspomaga aktywność związku kompleksowego jako katalizatora. Najprawdopodobniej następuje protonacja liganda związku kompleksowego co prowadzi do wzrostu właściwości utleniających centrum metalicznego katalizatora. Ponadto HNO<sub>3</sub> w układach zawierających nadtlenek wodoru jako utleniacz hamuje jego rozkład do wody i tlenu oraz stabilizuje powstające jako związki przejściowe peroksokompleksy.<sup>307–311</sup> Ilości produktów reakcji utleniania cykloheksanu za pomocą nadtlenu wodoru lub wodoronadtlenku *tert*-butylu w obecności związków Cu(II) jako katalizatorów określano za pomocą chromatografii gazowej wykorzystując do tego specjalną procedurę opracowaną przez grupę prof. G. Shul’pina w 1992.<sup>312–317</sup> Zastosowanie tej procedury jest konieczne ze względu na fakt, że podczas przejścia mieszaniny reakcyjnej przez kolumnę chromatografu gazowego następuje częściowy lub całkowity rozkład wodoronadtlenku alkilu do alkoholu i aldehydu (lub ketonu) w przybliżonym stosunku stechiometrycznym 1:1, co zaburza rzeczywisty wynik. Rozkład wodoronadtlenku alkilu w trakcie pomiaru za pomocą chromatografii gazowej zależy od wielu czynników, w tym

czasu reakcji, długości kolumny, temperatury, a także materiału, z którego wykonana jest kolumna i układ nastrzykowy chromatografu. Opracowana przez grupę prof. G. Shul'pina metoda, opierająca się na dwukrotnym wykonywaniu pomiaru składu mieszaniny, przed i po dodaniu reduktora (na przykład  $\text{PPh}_3$ ) pozwala na bardziej precyzyjne określenie stężeń produktów reakcji utleniania. Istotę tej procedury przedstawiono schematycznie to na Rysunku 56. W rezultancie wprowadzenia nadmiaru reduktora do układu reakcyjnego na kilka minut przed jego analizą w chromatografie następuje wzrost stężenia cykloheksanolu oraz spadek stężenia cykloheksanonu w porównaniu z układem niezredukowanym. Analiza GC wykonana po redukcji tryfenylofosfiną wskazuje rzeczywiste stężenie powstającego w reakcji cykloheksanonu w mieszaninie poreakcyjnej, natomiast otrzymane stężenie cykloheksanolu jest w rzeczywistości sumą stężeń wodoronadtlenku i alkoholu.



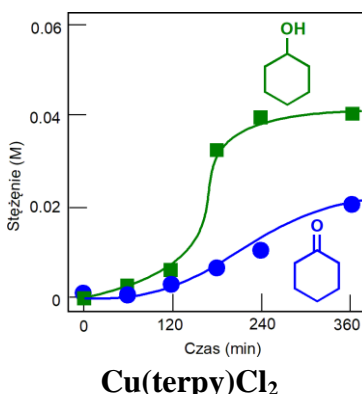
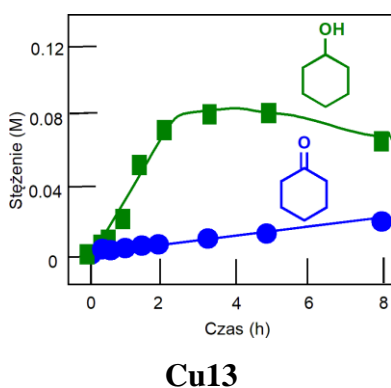
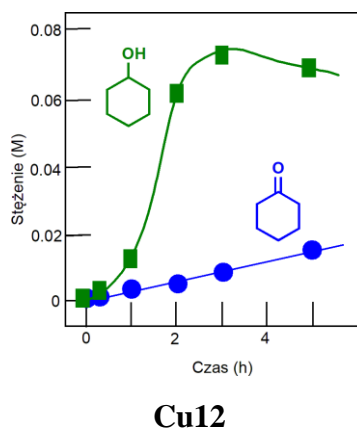
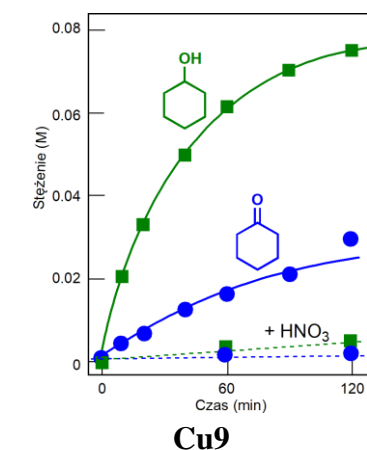
**Rysunek 56.** Przykładowy chromatogram (a) oraz schemat ilości produktów (b) reakcji utleniania alkanów przed i po redukcji mieszaniny reakcyjnej przy pomocy  $\text{PPh}_3$  wg metody Shul'pina.<sup>316</sup>

Różny stosunek alkoholu do ketonu w mieszaninie reakcyjnej przed i po dodaniu reduktora dowodzi powstawania w trakcie reakcji wodoronadtlenku cykloheksylu.<sup>317</sup> Dla przykładowego związku **Cu2**, wykresy zmian stężenia produktów w zależności od czasu trwania reakcji przed i po redukcji tryfenylofosfiną, potwierdzające tworzenie się wodoronadtlenku cykloheksylu, przedstawiono na Rysunku 57.



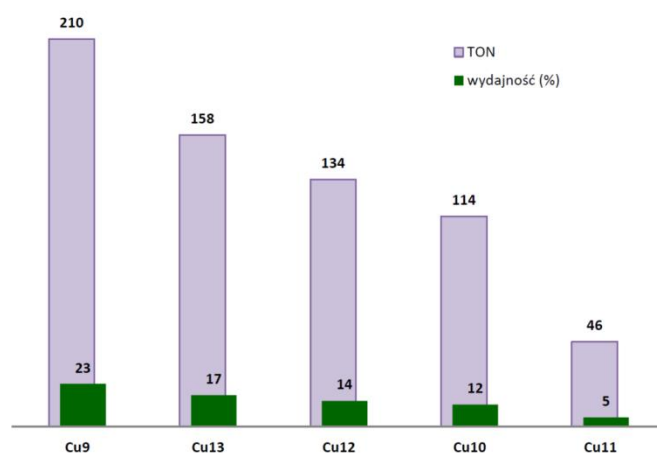
**Rysunek 57.** Stężenie produktów reakcji: cykloheksanolu i cykloheksanonu w reakcji utleniania cykloheksanu przy użyciu 2M  $\text{H}_2\text{O}_2$  dla kompleksu **Cu2**: a) przed redukcją, b) po redukcji  $\text{PPh}_3$ . Reakcję prowadzono w 60 °C w acetonitrylu.

Wykresy zmian stężeń produktów reakcji (cykloheksanolu i cykloheksanonu) dla **Cu9**, **Cu12**, **Cu13** oraz modelowego  $[\text{CuCl}_2(\text{terpy})]$  testowanych jako katalizatory reakcji utleniania cykloheksanu zostały przedstawione na Rysunku 58. Dla związku **Cu9** dodatkowo zilustrowano wpływ kwasu  $\text{HNO}_3$ .



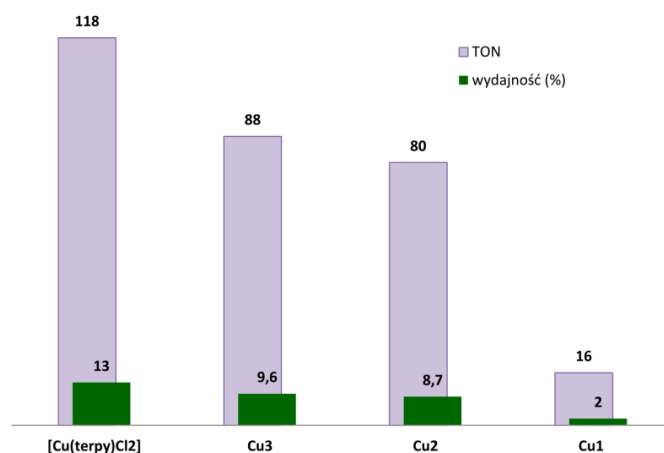
**Rysunek 58.** Stężenie produktów reakcji utleniania cykloheksanu w zależności od czasu trwania reakcji. Utleniano 0.46 M cykloheksan przy pomocy 2M nadtlenu wodoru w acetonitrylu, temperatura reakcji to 50 °C (**Cu12**, **Cu13**) lub 60 °C (**Cu9**,  $[\text{CuCl}_2(\text{terpy})]$ ). Dla **Cu9** krzywe przerywane dotyczą reakcji prowadzonej z dodatkiem 0,05 M  $\text{HNO}_3$ .

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono wartości wydajności reakcji oraz TON (ang. *Turnover Numer* - stosunek sumarycznej liczby moli otrzymanych produktów do liczby moli użytego katalizatora). Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku kompleksu Cu(II) z ligandem 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowym z podstawnikiem furanylowym (**Cu9**), osiągając 23% wydajności reakcji oraz TON = 210. Typowe wartości TON dla tej reakcji z zastosowaniem związków koordynacyjnych jako katalizatorów wynoszą od 20 do 200<sup>318</sup>, co potwierdza wysoką aktywność katalityczną związku **Cu9**. Spośród związków z ligandami 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowymi (Rysunek 59), oprócz **Cu9**, dobre rezultaty stwierdzono także dla **Cu13**, **Cu12** oraz **Cu10** (TON powyżej 100 oraz wydajności w zakresie 17–12 %).



**Rysunek 59.** Schematyczny wykres ilustrujący całkowitą wydajność (%) i TON wybranych katalizatorów typu [CuCl<sub>2</sub>(4-R-dtpy)] w reakcji utleniania cykloheksanu w obecności H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reakcję przeprowadzano w 60 °C. Pomiar stężenia reagentów wykonano po 120 minutach, po dodaniu PPh<sub>3</sub> do mieszaniny reakcyjnej.

Natomiast w przypadku związków terpirydynowych (Rysunek 60), najlepszym katalizatorem okazał się być związek z niepodstawioną 2,2':6',2''-terpirydyną [CuCl<sub>2</sub>(terpy)], dla którego wydajność reakcji wyniosła 13% (TON = 118). Dobre parametry osiągnęły również **Cu3** (wydajność 9,6%, TON = 88) oraz **Cu2** (wydajność 8,7%, TON = 80). Otrzymane wyniki pozwalają zauważyć zależność, że zamiana rdzenia liganda triiminowego z 2,2':6',2''-terpirydyny na 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynę w przypadku ligandów z podstawnikami 2-furanylowym (*fur*) i 2-tiofenylowym (*thio*) skutkuje zwiększeniem potencjału katalitycznego cząsteczki, jedynie w przypadku podstawnika 2-*N*-metylopirolowym (*mepyr*) powoduje spadek własności katalitycznych.



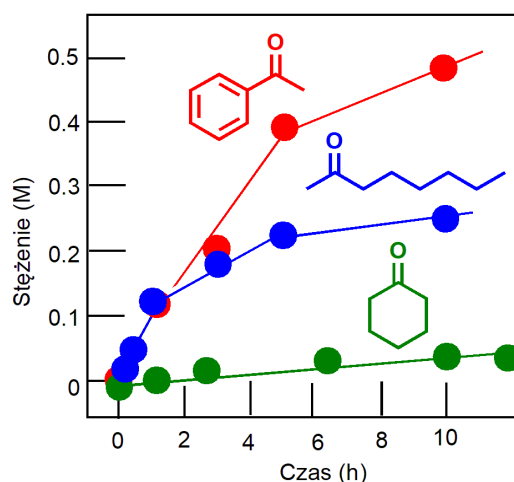
**Rysunek 60.** Schematyczny wykres ilustrujący całkowitą wydajność (%) i TON wybranych katalizatorów typu [Cu(4'-R-terpy)Cl<sub>2</sub>] w reakcji utleniania cykloheksanu w obecności H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reakcję przeprowadzano w 60 °C. Pomiar stężenia reagentów wykonano po 120 minutach, po dodaniu PPh<sub>3</sub> do mieszaniny reakcyjnej.

Celem lepszego poznania wpływu szkieletu (*terpy* bądź *dtpy*) oraz wpływu podstawnika (*fur*, *thio* oraz *mepyr*) liganda na aktywność katalityczną kompleksu, wybrane związki miedzi(II) (**Cu2**, **Cu3**, **Cu9** i **Cu13**) zostały przetestowane także jako katalizatory reakcji utleniania alkoholi drugorzędowych do ketonów za pomocą wodoronadtlenku *tert*-butylu, a reprezentatywne wyniki przedstawiono w Tabeli 25 i na Rysunku 61.

**Tabela 25.** Wyniki reakcji utleniania alkoholi przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylu w obecności wybranych związków Cu(II) ( $5 \cdot 10^{-4}$  M). Pomiar stężenia reagentów wykonano po dodaniu PPh<sub>3</sub> do mieszaniny reakcyjnej.

Alkohol	Katalizator	T (°C)	Czas (min)	Wydajność (%)	TON
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>Cu9</b>	50	15	10	
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		50	120	39	
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		50	300	51	
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		50	480	80	520
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		60	90	56	
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		60	180	82	
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		60	300	94	620
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		60	300	94	620
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>Cu13</b>	50	60	24	
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		50	180	42	
PhCH(OH)CH <sub>3</sub>		50	300	78	780
Cykloheksanol	<b>Cu3</b>	60	60	39	
Cykloheksanol		60	180	39	
Cykloheksanol		60	300	40	
Cykloheksanol		60	480	43	344
Cykloheksanol	<b>Cu2</b>	60	60	39	
Cykloheksanol		60	180	49	
Cykloheksanol		60	300	56	
Cykloheksanol		60	480	65	520
Cykloheksanol	<b>Cu9</b>	60	60	48	
Cykloheksanol		60	180	60	
Cykloheksanol		60	330	71	580
Cykloheksanol	<b>Cu13</b>	50	60	4	
Cykloheksanol		50	180	10	
Cykloheksanol		50	240	11	
Cykloheksanol		50	360	14	130





**Rysunek 61.** Stężenia powstających ketonów w reakcjach utleniania alkoholi (cykloheksanolu, 2-heptanolu oraz 1-fenyletanolu) przy pomocy wodoronadtlenku *tert*-butylu z udziałem **Cu13** jako katalizatora ( $5 \cdot 10^{-4}$  M, 50 °C w acetonitrylu). Pomiar stężenia wykonano po dodaniu PPh<sub>3</sub> do mieszaniny reakcyjnej.

W tej grupie reakcji również lepsze rezultaty potwierdzono w przypadku kompleksów miedzi(II) z ligandem 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowym, a najlepszym katalizatorem okazał się kompleks **Cu9**. W reakcji utleniania alkoholu fenyloetylowego wydajność powstawania ketonu osiągała nawet 94%, a dla reakcji utleniania cykloheksanolu – 71%. Dla związków **Cu9** i **Cu13**, w oparciu o wyniki dla reakcji utleniania *n*-heptanu przy użyciu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> określono parametr regioselektywności C(1):C(2):C(3):C(4) katalizatora. W reakcji mierzono znormalizowany stosunek powstających izomerów alkoholi, po redukcji wszystkich produktów reakcji przy pomocy trifenylofosfiny.<sup>301,318</sup> Parametr regioselektywności C(1):C(2):C(3):C(4) dla związków **Cu9** i **Cu13** wynosi odpowiednio 1,0 : 6,0 : 5,6 : 4,7 oraz 1,0 : 2,6 : 2,6 : 2,5. Parametr stereoselektywności *trans/cis* w reakcji utleniania *cis*-1,2-dimetylocykloheksanu określano natomiast poprzez wyznaczenie stosunku zawartości izomerów *trans*- i *cis*- powstających *tert*-alkoholi. W przypadku zastosowania jako katalizatora związków **Cu9** lub **Cu13** stosunek ten wynosił 0,8 zarówno, gdy utleniaczem był nadtlenek wodoru jak i kwas metachloroperoksobenzoesowy (*m*-CPBA). Dodatek kwasu azotowego(V) do reakcji utlenianej przy pomocy *m*-CPBA w obecności katalizatora **Cu9** skutkował obniżeniem parametru *trans/cis* do wartości 0,47. W tym przypadku dodatek HNO<sub>3</sub> powodował wyraźną retencję izomerii *cis*. Otrzymane wartości parametrów selektywności są porównywalne do innych układów, dla których potwierdzonym mechanizmem jest działanie poprzez generowanie rodnika hydroksylowego<sup>318–322</sup> (Tabela 26).

**Tabela 26.** Parametry selektywności dwóch badanych związków miedzi(II) oraz wybranych układów katalitycznych.

Parametr selektywności* (utleniany związek)				
Katalizator	C(1) : C(2) : C(3) : C(4) (n-heptan)	1° : 2° : 3° (MCH)	trans/cis (cis-1,2-DMCH)	trans/cis (trans-1,2-DMCH)
<b>Cu9</b>	1,0 : 6,0 : 5,6 : 4,7	–	0,8 / 0,47 (+HNO <sub>3</sub> )	–
<b>Cu13</b>	1,0 : 2,6 : 2,6 : 2,5	1,0 : 4,7 : 8,8	0,8	–
Cu <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> -silseskwioksan <sup>323</sup>	1,0 : 5,6 : 5,6 : 5,0	1 : 6 : 16	0,96	–
VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /kwas pirazynowy <sup>319</sup>	1 : 6 : 7 : 5	1 : 9 : 37	0,75	0,80
hν <sup>324</sup>	1 : 10 : 7 : 6	1 : 2 : 6	0,90	1,00
FeSO <sub>4</sub> <sup>324</sup>	1 : 5 : 5 : 4,5	–	1,30	1,20
Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /(1,4,7-trimetylo-1,4,7-triazacyklononan) <sup>325</sup>	1 : 6 : 7 : 6	1 : 7 : 15	–	–
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>321</sup>	1 : 5 : 5 : 5	1 : 6 : 23	0,80	0,80
NaAuCl <sub>4</sub> <sup>326</sup>	1 : 35 : 25 : 23	1 : 116 : 255	–	–
[Mn <sub>2</sub> (1,4,7-trimetylo-1,4,7-triazacyklononan) <sub>2</sub> (O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> /CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H <sup>327,328</sup>	1 : 46 : 35 : 34	1 : 26 : 200	0,34	4,1

\* Parametr C(1):C(2):C(3):C(4) jest względną znormalizowaną reaktywnością atomów wodoru przy atomach węgla 1, 2, 3 i 4 w n-heptanie, obliczoną z uwzględnieniem liczby atomów wodoru na każdym węglu (w niektórych przypadkach parametr ten został określony dla n-oktanu zamiast n-heptanu). Parametr 1°: 2°: 3° to względna znormalizowana reaktywność atomów wodoru na pierwszorzędowym, drugorzędowym i trzeciorzędowym atomie węgla metylocykloheksanu i izooktanu. Parametr *trans/cis* to stosunek izomerów *tert*-alkoholi o wzajemnej orientacji *trans* i *cis* grup metylowych powstałych podczas utleniania *cis*- i *trans*-1,2-dimetylocykloheksanu. Wszystkie parametry mierzono po redukcji mieszanin reakcyjnych przy

W oparciu o dane literaturowe<sup>318,324</sup> i wyniki badań zaproponowano następujący mechanizm reakcji:



Etap pierwszy, przebiegający z szybkością  $W_1$ , to reakcja generowania rodników hydroksylowych pełniących funkcję utleniacza. Wytworzone rodniki hydroksylowe utleniają zarówno cykloheksan (lub ogólnie alkan) oraz acetonitril (rozpuszczalnik). Reakcje (2) i (3) przebiegają odpowiednio ze stałymi szybkości  $k_2$  i  $k_3$ . Wyrażenie na szybkość początkową reakcji tworzenia ROOH można zapisać równaniem,

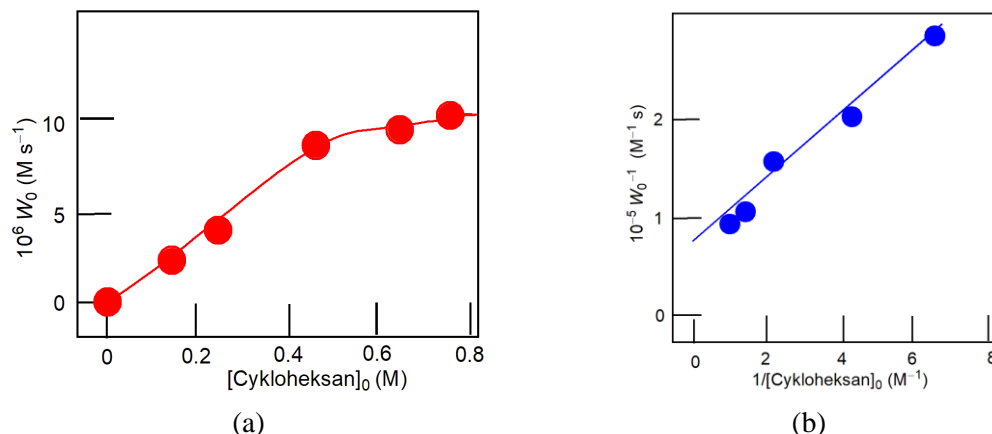
$$\left(\frac{d[\text{ROOH}]}{dt}\right)_0 = \frac{W_1}{1 + \frac{k_2[\text{CH}_3\text{CN}]}{k_3[\text{RH}]_0}} \quad (4)$$

lub przekształcić je do równania (5):

$$\left(\frac{d[\text{ROOH}]}{dt}\right)_0^{-1} = W_1^{-1} \times \left(1 + \frac{k_2[\text{CH}_3\text{CN}]}{k_3[\text{RH}]_0}\right) \quad (5)$$

Dane eksperymentalne przedstawiające zależność początkowej szybkości reakcji tworzenia utleniacza od stężenia początkowego cykloheksanu dla katalizatora **Cu13** pokazane na Rysunku 62 spełniają przedstawione powyżej równanie kinetyczne, potwierdzając, że rolę utleniacza mogą pełnić rodniki hydroksylowe. Wyznaczone dla reakcji z udziałem **Cu13** wartości  $W_1$  oraz  $k_2/k_3$  wynoszą odpowiednio  $1,4 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$  oraz 0,029. W porównaniu do

innych katalizatorów utleniania alkanów według mechanizmu z udziałem rodnika hydroksylowego<sup>318,324,329</sup> zaobserwowano zawyżoną wartość  $k_2/k_3$ , co najprawdopodobniej wynika z faktu, że stężenia acetonitrylu i cykloheksanu są inne w pobliżu centrum katalitycznego aniżeli uśrednione wartości ich stężeń w całej mieszaninie reakcyjnej.<sup>316</sup>



**Rysunek 62.** Zależność początkowej szybkości tworzenia utleniacza  $W_0$  od początkowego stężenia cykloheksanu (a). Liniowa zależność  $W_0^{-1}(1/[\text{C}_6\text{H}_{12}])$  (b). Stężenia cykloheksanonu i cykloheksanolu zostały określone po redukcji próbek przy użyciu PPh<sub>3</sub>.

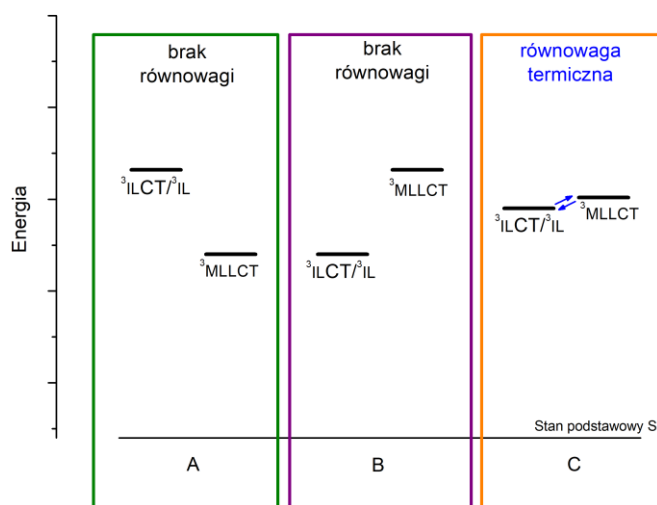
W podsumowaniu, porównując strukturę triiminowych związków miedzi(II) i ich aktywność katalityczną zauważa się, że wprowadzenie podstawników heterocyklicznych do rdzenia terpy skutkuje obniżeniem aktywności katalitycznej. Z kolei zastąpienie rdzenia *terpy* poprzez *dtpy* prowadzi do wzrostu zdolności katalitycznych związku miedzi(II). Bazując na tych wstępnych wynikach badań można stwierdzić, że kompleksy Cu(II) z ligandami 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowymi wydają się być wyjątkowo atrakcyjnymi połączeniami w kontekście ich właściwości katalitycznych i zasługują na dalsze, bardziej szczegółowe badania.

## 10. Badania właściwości optycznych

W niniejszym rozdziale przedstawiono przede wszystkim charakterystykę właściwości optycznych karbonylowych związków renu(I) typu  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$  oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dppy-}\kappa^2\text{N})]$ . Badania w tym zakresie realizowałam w ramach projektu badawczego NCN OPUS (UMO-2017/25/B/ST5/01611) pt. „Od nowych kompleksów renu(I) z ligandami triiminowymi do efektywniejszych materiałów foto- i elektroluminescencyjnych”, którego byłam jednym z wykonawców, a pani promotor Barbara Machura – kierownikiem grantu. Strategicznym celem projektu było otrzymanie materiałów fosforescencyjnych wykazujących emisję w zakresie światła widzialnego, o potencjalnych zastosowaniach w technologii OLED, oraz określenie możliwości kształtowania właściwości elektrochemicznych, foto- i elektroluminescencyjnych związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^\wedge\text{N}^\wedge\text{N-}\kappa^2\text{N})]$  poprzez odpowiednie modyfikacje strukturalne liganda organicznego. Przedmiotem moich badań były związki  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$  z pięcioczłonowymi podstawnikami heterocyklicznymi (2-furanyl (*fur*), 2-tiofenyl (*thio*) i 2-N-metylopirol (*mepyr*); **Re4**, **Re5** i **Re6**) oraz kompleksy  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dppy-}\kappa^2\text{N})]$  z dwu- i trójpierścieniowymi podstawnikami heterocyklicznymi przyłączonymi do centralnego pierścienia pirydyny ligandów *terpy*, *dtpy* i *dppy* poprzez wiązanie kowalencyjne (2-*quin* lub *etcarb*), **Re1-2**, **Re7-8** oraz **Re10-11** lub z dodatkowym łącznikiem fenylowym ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-carb}$ ) **Re3**, **Re9** i **Re12**. Celem uzyskania pełniejszej korelacji pomiędzy strukturą liganda organicznego w  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^\wedge\text{N}^\wedge\text{N-}\kappa^2\text{N})]$  a właściwościami optycznymi kompleksu dokonałam również szczegółowej analizy porównawczej badanych przez mnie układów z wybranymi związkami otrzymanymi przez dra Tomasza Klemensa i opisanymi w pracy doktorskiej „Karbonylowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w aspekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych”<sup>330</sup>, również realizowanej w ramach wcześniej wspomnianego projektu prof. Machury. Prowadzone przeze mnie badania stanowiły w pewnym stopniu kontynuację badań dra Tomasza Klemensa. Podczas gdy dr Klemens koncentrował się przede wszystkim na badaniu wpływu 5- i 6-członowych podstawników heterocyklicznych liganda organicznego na właściwości optyczne kompleksów  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^\wedge\text{N}^\wedge\text{N-}\kappa^2\text{N})]$  głównie z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny, ja prowadziłam badania nad możliwością kształtowania właściwości optycznych związków renu(I) poprzez wprowadzanie dwu- i trójpierścieniowych podstawników heterocyklicznych oraz badałam  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$  zawierające

pochodne 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny z pięciocłonowymi podstawnikami heterocyklicznymi (2-furanyl, 2-tiofenyl i 2-*N*-metylopirol; **Re4**, **Re5** i **Re6**).

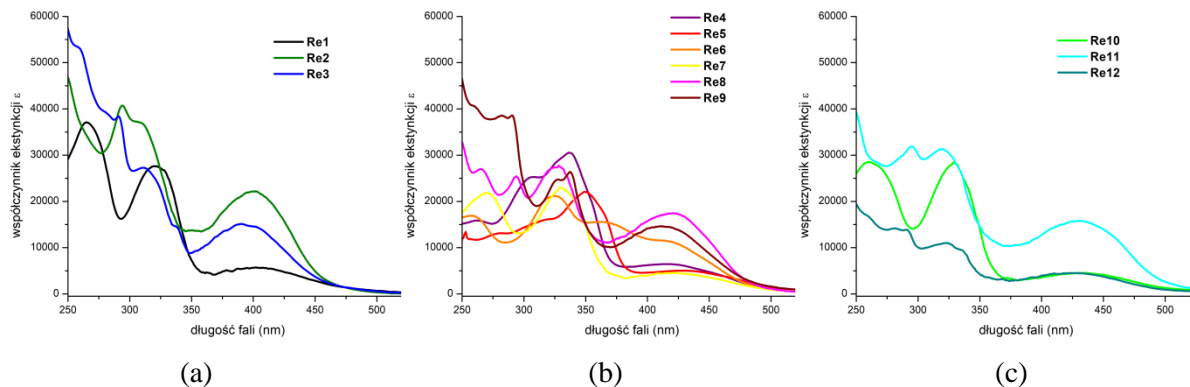
W związkach  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy}-\kappa^2\text{N})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{dtpy}-\kappa^2\text{N})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{dppy}-\kappa^2\text{N})]$ , zawierających niepodstawiony ligand triiminowy, po wzbudzeniu długością fali odpowiadającą najniżej energetycznemu pasmu MLLCT (ang. *Metal-Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer*; z przeniesieniem ładunku pomiędzy układem  $\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}$  a ligandem organicznym), po procesach relaksacyjnych, następuje przejście międzysystemowe  $^1\text{MLLCT} \rightarrow ^3\text{MLLCT}$ . Dezaktywacja z najniżej energetycznego stanu trypletowego  $^3\text{MLLCT}$  zachodzi w sposób promienisty (fosforescencja) i bezpromienisty, podobnie jak to ma miejsce w przypadku gruntownie przebadanych związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$  oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phen})]$ . W rezultacie modyfikacji strukturalnych liganda organicznego może dojść do zmiany energii stanów wzbudzonych  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  w związkach  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}-\kappa^2\text{N})]$  (ILCT: przeniesienie ładunku wewnątrz liganda; ang. *Intra-Ligand Charge-Transfer*; IL: wewnątrz liganda; ang. *Intra-Ligand*). Stan  $^3\text{MLLCT}$  może stać się wyżej energetyczny od  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$ . Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań tych układów w optoelektronice, najkorzystniej jest gdy dochodzi do ustalenia się stanu równowagi termicznej pomiędzy  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$ . Jest to możliwym gdy stany  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  są zbliżone pod względem energetycznym (Rysunek 63). Związki tego typu charakteryzują się bowiem zdecydowanie dłuższymi czasami życia w porównaniu z analogicznymi związkami, dla których emisja następuje ze stanu  $^3\text{MLLCT}$  o energii wyraźnie niższej od  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$ . Stan  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  wskutek równowagi termicznej ze stanem emisyjnym  $^3\text{MLLCT}$  stanowi swego rodzaju „rezerwuar” energetyczny, wzmacniający i wydłużający emisję stanu  $^3\text{MLLCT}$ .



**Rysunek 63.** Możliwe relacje trypletowych poziomów energetycznych  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  w badanych związkach renu(I).

Liczba związków renu(I) dla których potwierdzono występowanie równowagi termicznej pomiędzy  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  jest bardzo mała. Wśród nich jest związek opisany przez zespół Castellano o wzorze  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pni-phen})]$  (gdzie pni = 4-piperydino-1,8-naftalimid), dla którego zaobserwowano ponad 3000-krotne wydłużenie czasu zaniku luminescencji w porównaniu do analogu z niepodstawioną fenantroliną<sup>331</sup>, trzy związki typu  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{R-pni-phen})(4\text{-dmap})](\text{PF}_6)$  (gdzie 4-dmap = 4-dimetylaminopirydyna)<sup>332</sup> oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{oligomer-bpy})]$  zawierający rdzeń bipirydyny dekorowanej skoniugowanymi oligomerycznymi układami wielopierścieniowymi<sup>333</sup>. Ten ostatni charakteryzował się 10-krotnym wydłużeniem czasów zaniku w porównaniu do  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ .

Racjonalne projektowanie i synteza związków ze zbliżonymi energiami stanów  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  wymaga wielu systematycznych badań, stąd badania w tym zakresie są wysoce pożądane i dlatego zostały podjęte też w naszym Zespole. Karbonylki renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny wydają się być doskonałym „materiałem” do tych badań ze względu na możliwość szerokiej modyfikacji struktury 2,2':6',2''-terpirydyny, poprzez wprowadzenie podstawnika do pierścienia/pierścieni pirydyny lub zastąpienie zewnętrznych pierścieni innymi pierścieniami heterocyklicznymi, a także ich stabilność termiczną i fotochemiczną oraz względnie łatwą syntezę związków typu  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^\wedge\text{N}^\wedge\text{N}-\kappa^2\text{N})]$ .



**Rysunek 64.** Widma absorpcyjne otrzymanych związków renu(I) ( $c = 2 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CHCl}_3$ ): 2,2':6',2''-terpirydynowych (a), 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowych (b) i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynowych (c)

Właściwości absorpcyjne związków renu(I) **Re1–Re12** badałam w roztworach acetonitrylu ( $\epsilon = 37,5$ ;  $c = 2 \times 10^{-5}$  M) i chloroformu ( $\epsilon = 4,8$ ;  $c = 2 \times 10^{-5}$  M). Profil widm absorpcyjnych **Re1–Re12** jest typowy dla karbonylków renu(I) z aromatycznymi ligandami N-heterocyklicznymi. Intensywne pasma w wysokoenergetycznym obszarze widma (200–375 nm) odpowiadają przejściom o charakterze IL. Wyraźnie mniej intensywne pasmo w zakresie około 350–550 nm ma charakter  $^1\text{MLLCT}$  lub mieszany  $^1\text{MLLCT}/^1\text{ILCT}/^1\text{IL}$ . Udziału przejść elektronowych typu ILCT można oczekiwać w przypadku gdy ligand organiczny zawiera grupę podatną na utlenienie, co umożliwia przeniesienie ładunku

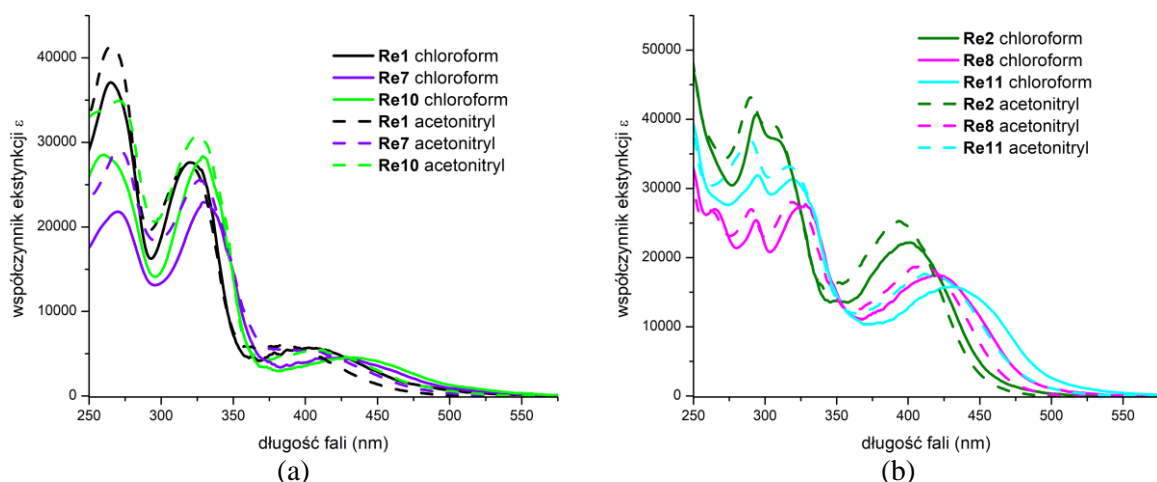


w obrębie samego liganda – z części donorowej liganda na akceptorowy jego rdzeń skoordynowany do jonu centralnego. Pasma  $^1\text{MLLCT}/^1\text{ILCT}/^1\text{IL}$  charakteryzują się z reguły znacznie większym współczynnikiem ekstynkcji w porównaniu do pasm wyłącznie MLLCT i są względem nich przesunięte batochromowo. Widma absorpcyjne związków **Re1–Re12** w chloroformie prezentuje Rysunek 64, natomiast Tabela 27 zawiera maksima pasm absorpcyjnych obserwowanych dla badanych związków w obu rozpuszczalnikach: chloroformie oraz acetonitrylu.

**Tabela 27.** Maksima pasm związków **Re1–Re12** w spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis.

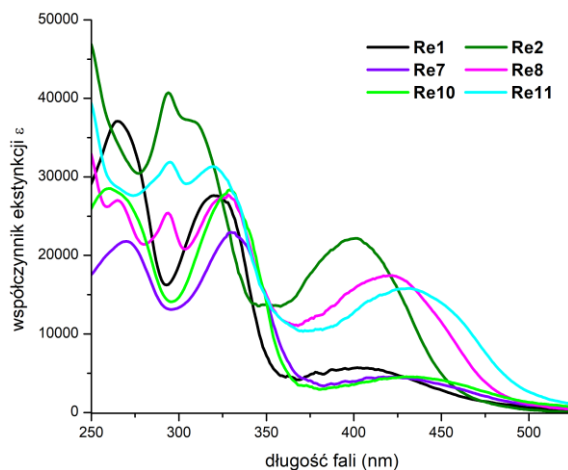
Związek	Rozpuszczalnik	Maksimum absorpcji pasma /nm (współczynnik ekstynkcji $\epsilon \cdot 10^4 / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
<b>Re1</b>	acetonitryl	385 (0,6); 318 (2,7); 266 (4,2)
	chloroform	404 (0,6); 321 (2,8); 266 (3,7)
<b>Re2</b>	acetonitryl	391 (2,5); 302 (3,9); 286 (4,2); 230 (5,7)
	chloroform	397 (2,2); 304 (3,7); 292 (4,0)
<b>Re3</b>	acetonitryl	378 (1,4); 313 (1,7); 286 (2,2); 251 (3,6); 235 (5,1)
	chloroform	393 (1,0); 337 (1,0); 309 (1,8); 285 (2,6); 245 (4,0)
<b>Re4</b>	acetonitryl	396 (0,5); 328 (1,6); 247 (1,2)
	chloroform	419 (0,6); 336 (3,1); 306 (2,5); 262 (1,6)
<b>Re5</b>	acetonitryl	382 (0,5); 331 (1,9); 298 (1,3); 263 (1,1)
	chloroform	433 (0,5); 350 (2,2); 321 (1,6); 281 (1,3)
<b>Re6</b>	acetonitryl	399 (1,1); 356 (1,4); 316 (2,1); 251 (1,5)
	chloroform	412 (1,2); 363 (1,6); 324 (2,1); 258 (1,7)
<b>Re7</b>	acetonitryl	397 (0,5); 321 (2,2); 269 (4,3)
	chloroform	418 (0,4); 331 (2,2); 268 (2,1)
<b>Re8</b>	acetonitryl	411 (1,6); 318 (2,2); 290 (2,2); 262 (2,2); 245 (2,8); 236 (3,1); 229 (3,1)
	chloroform	418 (1,8); 325 (2,9); 293 (3,0); 266 (3,1); 246 (3,8)
<b>Re9</b>	acetonitryl	385 (1,4); 334 (2,1); 286 (2,9); 235 (5,2)
	chloroform	412 (2,1); 335 (3,6); 329 (3,6); 287 (5,6); 244 (7,6)
<b>Re10</b>	acetonitryl	407 (0,5); 325 (3,1); 270 (3,5); 254 (3,3)
	chloroform	432 (0,4); 329 (2,83); 261 (2,8)
<b>Re11</b>	acetonitryl	412 (1,7); 313 (3,3); 285 (3,6); 232 (4,7)
	chloroform	426 (1,6); 316 (3,1); 290 (3,1)
<b>Re12</b>	acetonitryl	396 (2,1); 335 (3,7); 317 (4,4); 279 (6,8); 236 (9,9)
	chloroform	424 (0,4); 319 (1,0); 277 (1,8); 258 (1,9); 245 (2,1)

Porównanie położenia niskoenergetycznego pasma badanych związków w dwóch różnych rozpuszczalnikach o odmiennej polarności: silnie polarnego acetonitrylu oraz chloroformu, pozwala zauważyć batochromowe przesunięcie oraz na ogół niewielkie obniżenie wartości współczynników ekstynkcji przy zmianie rozpuszczalnika z acetonitrylu na chloroform (Rysunek 65). Ujemny solwatochromizm jest typowy dla pasm *charge-transfer* w związkach renu(I).<sup>334,335</sup> Zastąpienie rdzenia *terpy* w związkach  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}-\kappa^2\text{N})]$  poprzez *dtpy* i *dppy* prowadzi do wyraźnego przesunięcia pasma w kierunku mniejszych energii (dłuższych długości fal), jest efektem wzrostu właściwości  $\pi$ -elektronoakceptorowych liganda organicznego wskutek wprowadzenia dodatkowego heteroatomu do jego pierścieni zewnętrznych.



**Rysunek 65.** Porównanie widm UV-Vis w chloroformie i acetonitrylu ( $c = 2 \times 10^{-5}$  M) dla grup związków renu(I) z tym samym podstawnikiem (2-quin (a) oraz *etcarb* (b)) i różnym rdzeniem (*terpy* **Re1-Re2**, *dtpy* **Re7-Re8** lub *dppy* **Re10-Re11**).

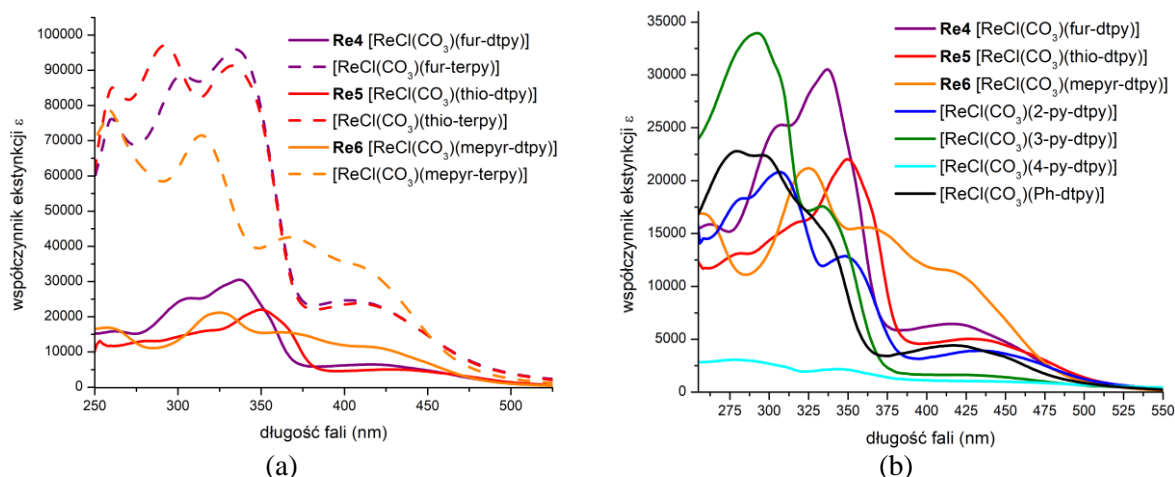
Zestawienie widm kompleksów z podstawnikiem 3-N-etylo-9H-karbazolowym *etcarb* (**Re2**, **Re8** i **Re11**) z odpowiednimi widmami kompleksów zawierającymi odpowiednio ten sam rdzeń (*terpy*, *dtpy* lub *dppy*) ale podstawiony grupą 2-chinolinową 2-quin (**Re1**, **Re7**, **Re10**) pokazuje, że pasma CT w tych związkach występują prawie w tym samym zakresie długości fal. Wyraźne różnice między nimi dotyczą wartości molowych współczynników ekstynkcji, które są zdecydowanie większe w przypadku związków zawierających silniej elektrodonorowy podstawnik *etcarb*. Wskazywać to może na udział przejść ILCT w najniższej energetycznym paśmie absorpcyjnym związków (Rysunek 66).



**Rysunek 66.** Porównanie widm absorpcji kompleksów z podstawnikiem *etcarb* (**Re2**, **Re8** i **Re11**) z widmami kompleksów z grupą 2-quin (**Re1**, **Re7**, **Re10**) w chloroformie.

Również maksima pasm CT związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$  z pięcioczłonowymi podstawnikami heterocyklicznymi (2-furanyl (*fur*), 2-tiofenyl (*thio*) i 2-N-metylopirol (*mepyr*) **Re4**, **Re5** i **Re6**, Rysunek 67a) występują przy zbliżonych wartościach długości fal, ale obserwuje się wyraźny wzrost intensywności w szeregu **Re5** < **Re4** < **Re6**. Jest to zgodne

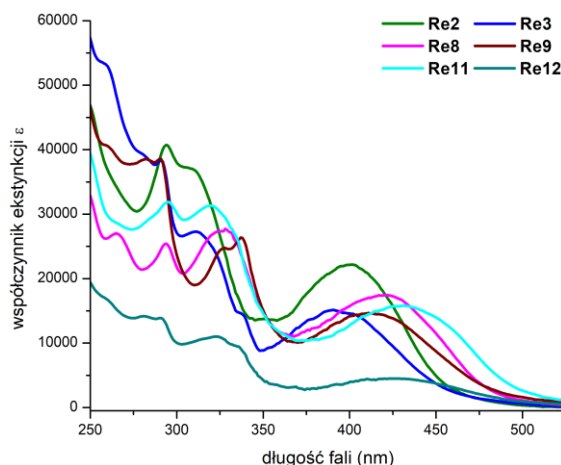
ze wzrostem właściwości elektronodonorowych podstawników w szeregu *thio* < *fur* < *mepyr*. Wskazuje to na wzrost udziału przejść typu ILCT w niskoenergetycznym paśmie absorpcji w tym szeregu i znajduje także potwierdzenie w obliczeniach teoretycznych (patrz Tabela 28). Orbital HOMO w związku [ReCl(CO)<sub>3</sub>(mepyr-dtpy)] (**Re6**) jest zlokalizowany głównie na dwóch fragmentach cząsteczki: {ReCl(CO)<sub>3</sub>} (44%) oraz podstawniku *mepyr* (38%), w przeciwieństwie do związków **Re4** i **Re5**, gdzie orbital HOMO lokalizuje się niemal całkowicie na fragmencie {ReCl(CO)<sub>3</sub>} (powyżej 90%).



**Rysunek 67.** Widma UV-Vis w chloroformie związków **Re4**, **Re5** i **Re6** w porównaniu z ich analogami terpyridynowymi (a); oraz w porównaniu ze związkami dtpy zawierającymi podstawniki pirydynowe lub fenyłowy (b).

Na większy udział ILCT w przypadku **Re6** wydają się również wskazywać dane strukturalne, potwierdzające wyraźnie większy kąt skręcenia pięciocłonowego podstawnika *mepyr* względem pierścienia centralnej pirydyny (5,5° dla **Re5** oraz 37,1° dla **Re6**). Wzrost właściwości elektronodonorowych *mepyr* oraz większy kąt dwuścienny pomiędzy *mepyr* a pierścieniem centralnej pirydyny sprzyjają przejściom ILCT. Zwiększenie intensywności pasma CT związku **Re6** obserwuje się również w porównaniu z widmami jego analogów z podstawnikami pirydynowymi (2-*py*, 3-*py* i 4-*py*) oraz podstawnikiem fenyłowym (Ph) (Rysunek 67b).

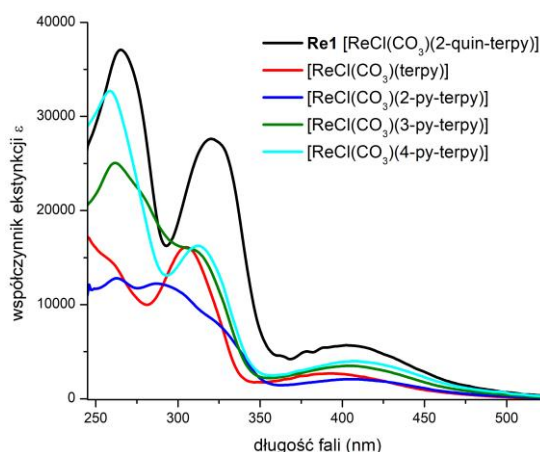
Analiza porównawcza widm związków z podstawnikiem karbazolowym przyłączonym poprzez łącznik fenylenowy (**Re3**, **Re9** i **Re12**) oraz bezpośrednio (**Re2**, **Re8** i **Re11**) pozwala natomiast stwierdzić większy wpływ na położenie i intensywność pasma CT podstawnika karbazolowego przyłączonego bezpośrednio do rdzenia liganda niż poprzez łącznik fenylenowy (Rysunek 68). Związki z podstawnikiem *etcarb* wykazują wyższe współczynniki ekstynkcji pasm oraz są przesunięte batochromowo względem analogów z podstawnikiem *C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-carb*.



**Rysunek 68.** Porównanie widm absorpcji kompleksów z podstawnikiem *etcarb* (**Re2**, **Re8** i **Re11**) z widmami kompleksów z podstawnikiem *carb-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>* (**Re3**, **Re9**, **Re12**) w chloroformie.

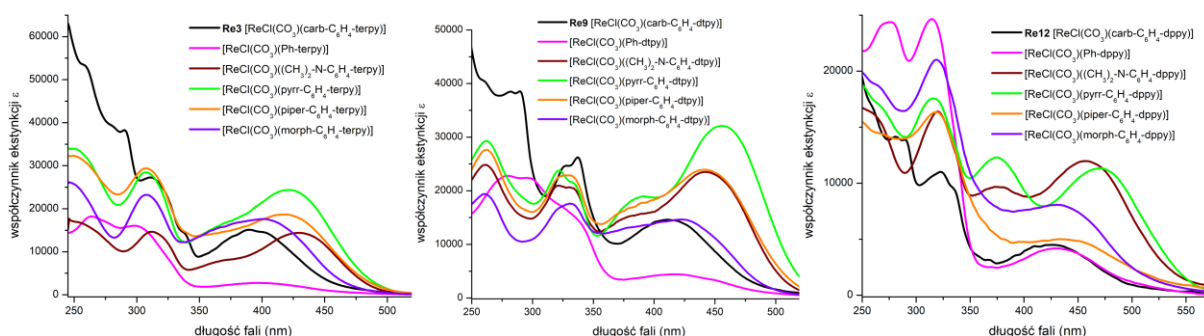
Wyjaśnienie wpływu podstawnika liganda na energię i intensywność pasma *charge-transfer* kompleksu to zagadnienie wyjątkowo trudne. Wymaga analizy wielu czynników, w tym właściwości elektronodonorowych i elektronoakceptorowych samego podstawnika, sposobu przyłączenia do rdzenia oraz kąta pomiędzy płaszczyzną podstawnika a płaszczyzną rdzenia w przypadku bezpośredniego przyłączenia. Celem pełniejszego zrozumienia wpływu podstawników *2-quin*, *etcarb* oraz *C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-carb* na energię i intensywność pasma *charge-transfer* w karbonylowych kompleksach renu  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}-\kappa^2\text{N})]$  dokonałam analizy porównawczej z wybranymi związkami opisanymi przez dra Klemensa.

Widmo związku  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(2\text{-quin-terpy})]$  (**Re1**) porównałam z widmami kompleksów z niepodstawioną terpirydyną  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  oraz terpirydyną z podstawnikami pirydynowymi:  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(2\text{-py-terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(3\text{-py-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-py-terpy})]$  (Rysunek 69).



**Rysunek 69.** Widma UV-Vis w chloroformie związków **Re1**,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(2\text{-py-terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(3\text{-py-terpy})]$  oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-py-terpy})]$ .

Położenie najniższej energetycznego pasma w tej grupie związków nie ulega większej zmianie. Zwiększenie liczby skondensowanych ze sobą pierścieni aromatycznych w podstawniku R prowadzi jednak do wzrostu intensywności pasma CT. Molowy współczynnik ekstynkcji kompleksu **Re1** jest wyraźnie wyższy w porównaniu z pozostałymi kompleksami. Jest to wynikiem wzrostu zdolności liganda do delokalizacji gęstości elektronowej z jonu metalu. Interesującym jest również zestawienie widm związków **Re3**, **Re9** i **Re12** –  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{carb-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{carb-C}_6\text{H}_4\text{-dtpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{carb-C}_6\text{H}_4\text{-dppy})]$  z widmami odpowiednich modelowych układów  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{Ph-terpy/dtpy/dppy})]$  oraz odpowiednimi widmami związków Re(I) zawierających zamiast podstawnika karbazolowego pierścień pirolidynowy (*pyrr*). Karbazol to układ trójpierścieniowy, z dwoma pierścieniami benzenowymi skondensowanymi do pirolidyny, po obydwu jej stronach. Ze względu na obecność dwóch dodatkowych pierścieni benzenowych podstawnik karbazolowy będzie zatem wykazywał większą zdolność do delokalizacji gęstości elektronowej w porównaniu z pirolidyną, która jest typowym N-donorem.



**Rysunek 70.** Widma UV-Vis w chloroformie wybranych związków renu(I) z ligandami Ph-terpy/dtpy/dppy oraz dodatkowo podstawionymi *carb*,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , *pyrr*, *piper* i *morph*.

Jak pokazano na Rysunku 70, maksimum najniższej energetycznego pasma absorpcji związków **Re3/Re9/Re12** występuje przy długości fali porównywalnej z odpowiednimi układami modelowymi  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{Ph-terpy/dtpy/dppy})]$ , a w przypadku kompleksów zawierających jako ligandy pochodne 4'-R-terpy i 4-R-dtpy (**Re3/Re9**) intensywność pasma CT jest zdecydowanie wyższa niż dla odpowiednich związków podstawionych wyłącznie fenylem. W porównaniu z analogicznymi związkami zawierającymi zamiast karbazolu pirolidynę, najniższe energetyczne pasmo **Re3/Re9/Re12** jest wyraźnie przesunięte w kierunku wyższych energii. Obserwuje się także znaczne różnice w intensywności oraz symetrii pasma. Zarówno modelowe związki  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{Ph-terpy/dtpy/dppy})]$  jak i **Re3/Re9/Re12** cechują się symetrycznym szerokim pasmem CT. Wprowadzenie natomiast do centralnego pierścienia podstawnika pirolidynowego powoduje wzrost molowego współczynnika pasma CT oraz wywołuje wyraźną asymetrię pasma, co może wskazywać na większy udział przejść ILCT

w tych związkach oraz ich większą różnicę pomiędzy energiami stanów  $^1\text{MLCT}$  i  $^1\text{ILCT}$ . Co ciekawe podobne relacje obserwuje się pomiędzy **Re3/Re9/Re12** a związkami  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-terpy}/\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-dtpy}/\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-dppy})]$  z podstawnikami dimetyloaminowym  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  i piperydylowym (*piper*), podczas gdy wprowadzenie morfoliny (*morph*) zmniejsza asymetrię pasma CT i przesuwa je w kierunku wyższych energii. Jest to efektem silniejszych właściwości elektronodonorowych podstawników  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  i *piper* w porównaniu do *morph*. Maksimum najniżej energetycznego pasma absorpcji związków  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(4'\text{-R-terpy}/4\text{-R-dtpy}/4\text{-R-dppy})]$  z podstawnikiem morfolinowym występuje przy długości fali porównywalnej z odpowiednimi układami **Re3/Re9/Re12**.

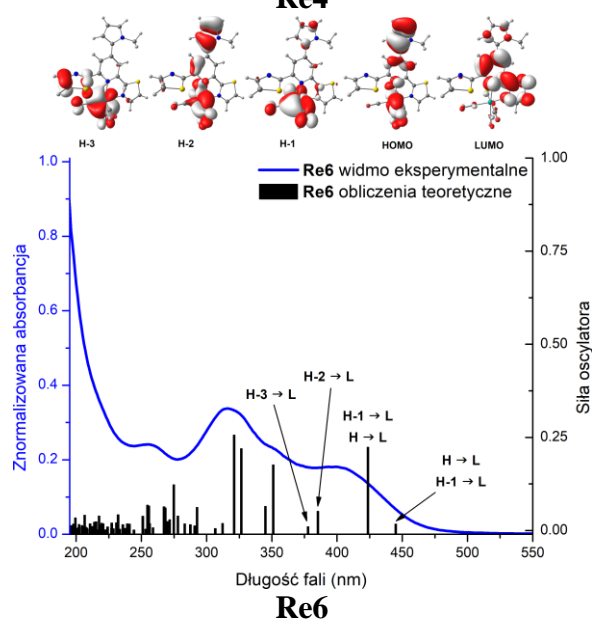
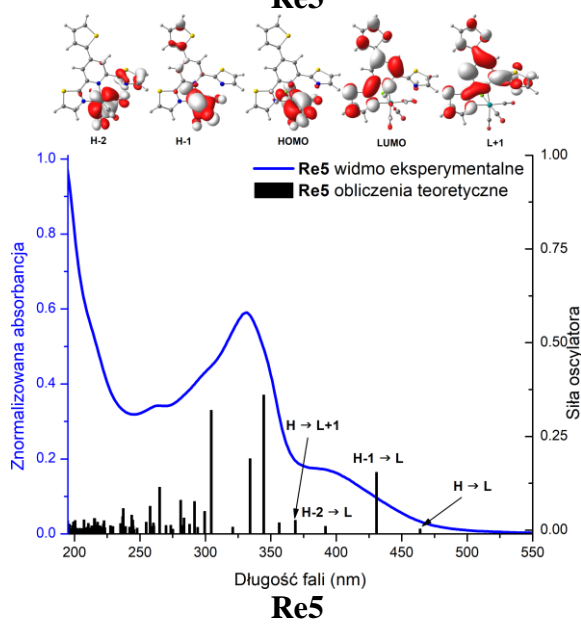
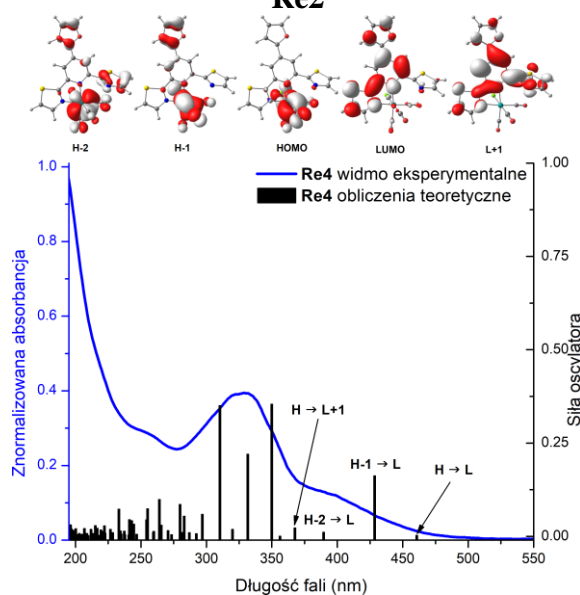
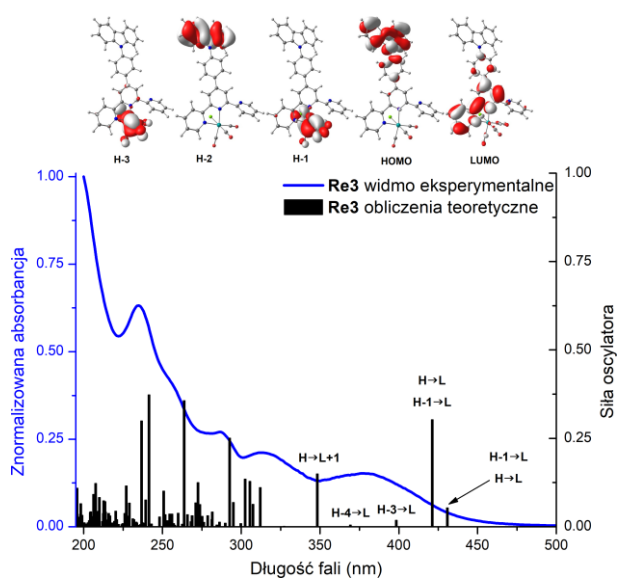
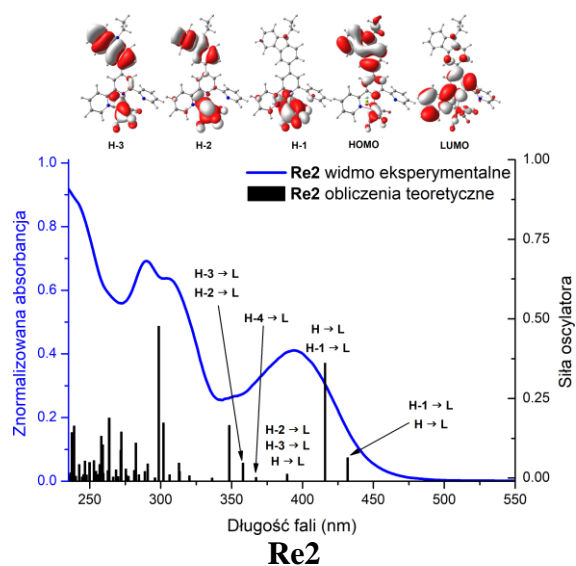
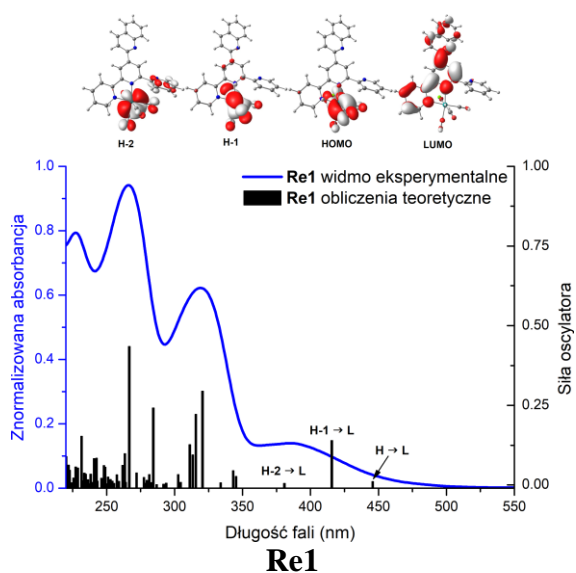
Szczegółowej analizy przejść elektronowych w związkach **Re1-Re12** dokonałam także metodami kwantowomechanicznymi z użyciem teorii funkcjonałów gęstości (ang. *Density-Functional Theory*, DFT) oraz czasowo-zależnej teorii funkcjonałów gęstości (ang. *Time-Dependant Density-Functional Theory*, TD-DFT), wykorzystując w tym celu program Gaussian-16 (funkcjonał PBE1PBE, baza def2-TZVPD dla atomów renu oraz def2-TZVP dla pozostałych atomów, rozpuszczalnik  $\text{CH}_3\text{CN}$  modelowany przy użyciu spolaryzowanego kontinuum (ang. *Polarizable Continuum Model*, PCM), a wszystkie obliczenia prowadzono na zoptymalizowanych geometriach. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 28 oraz na Rysunkach 71-72.



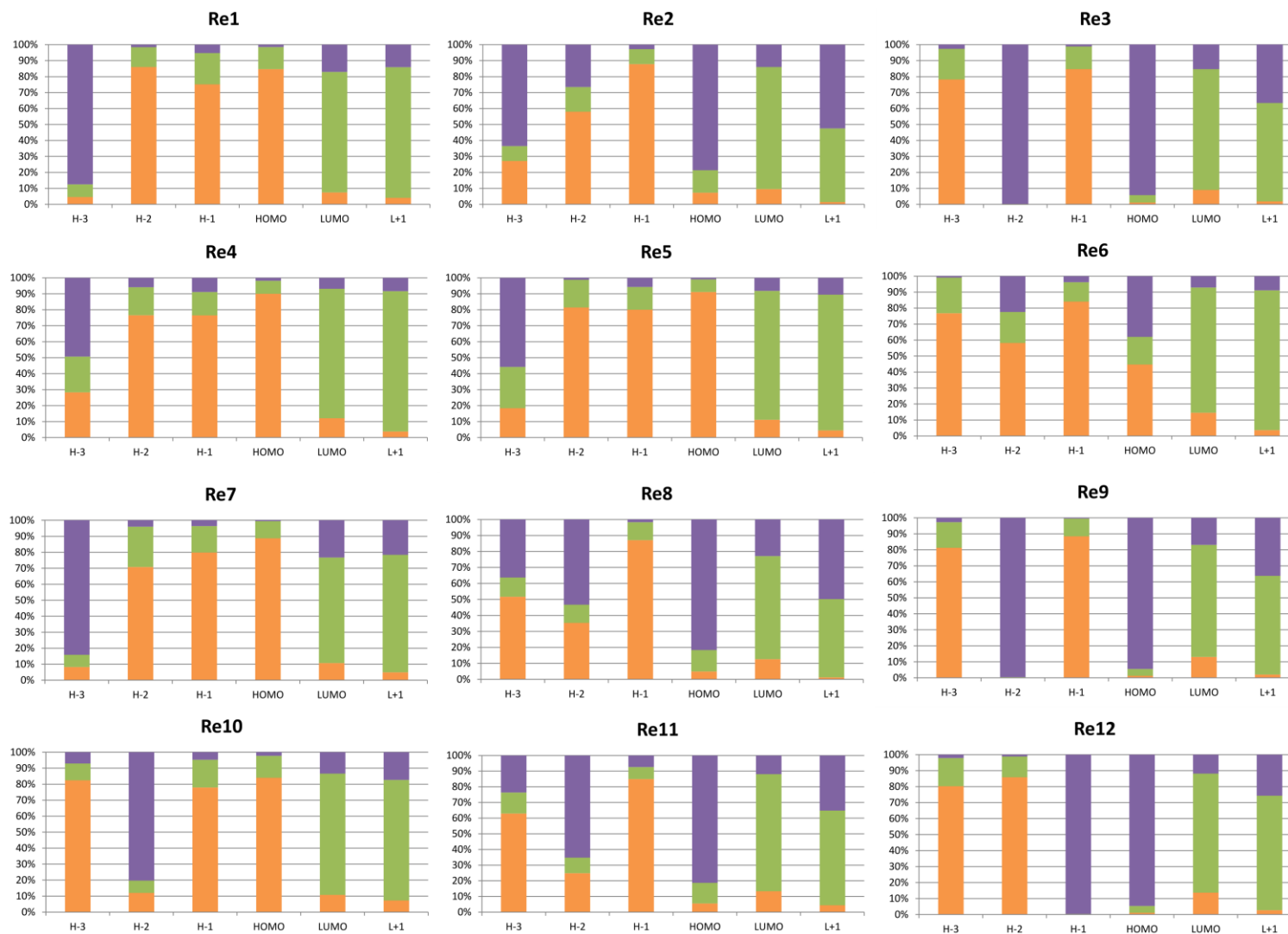
**Tabela 28.** Podsumowanie obliczeń TD-DFT dla najniżej energetycznych pasm absorpcji UV-Vis badanych związków renu(I).

Związek	Maksimum absorpcji $\lambda$ /nm ( $\epsilon \cdot 10^4 / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Obliczenia TD-DFT				
		Udział przejść (%)	Charakter przejść	E [eV]	$\lambda$ [nm]	Sila oscylatora
Re1	379 (1.0)	H $\rightarrow$ L (97%)	MLLCT	2.78	445.72	0.0113
		H-1 $\rightarrow$ L (96%)	MLLCT	2.98	415.66	0.1401
		H-2 $\rightarrow$ L (95%)	MLLCT	3.26	380.77	0.0058
Re2	389 (1.0)	H-1 $\rightarrow$ L (72%) H $\rightarrow$ L (24%)	MLLCT ILCT	2.87	431.94	0.0642
		H $\rightarrow$ L (60%) H-1 $\rightarrow$ L (27%)	ILCT MLLCT	2.98	415.90	0.3616
		H-2 $\rightarrow$ L (67%) H-3 $\rightarrow$ L (17%) H $\rightarrow$ L (14%)	MLLCT ILCT ILCT	3.19	389.10	0.0128
		H-4 $\rightarrow$ L (98%)	ILCT	3.38	367.25	0.0022
		H-3 $\rightarrow$ L (74%) H-2 $\rightarrow$ L (19%)	ILCT MLLCT	3.46	358.00	0.0472
		H-1 $\rightarrow$ L (83%) H $\rightarrow$ L (14%)	MLLCT ILCT	2.88	430.78	0.0536
		H $\rightarrow$ L (76%) H-1 $\rightarrow$ L (16%)	ILCT MLLCT	2.94	421.20	0.3034
Re3	378 (1.2)	H-3 $\rightarrow$ L (90%)	MLLCT	3.11	398.38	0.0187
		H-4 $\rightarrow$ L (98%)	MLLCT	3.36	369.26	0.0054
		H-2 $\rightarrow$ L (98%)	ILCT	3.45	359.45	0.0001
		H $\rightarrow$ L+1 (90%)	ILCT	3.56	348.22	0.1498
		H $\rightarrow$ L (98%)	MLLCT	2.69	460.70	0.0036
		H-1 $\rightarrow$ L (96%)	MLLCT	2.89	428.53	0.1630
Re4	396 (0.5)	H-2 $\rightarrow$ L (89%)	MLLCT/IL	3.18	389.53	0.0114
		H $\rightarrow$ L+1 (97%)	MLLCT	3.37	367.63	0.0230
		H $\rightarrow$ L (98%)	MLLCT	2.67	464.03	0.0033
		H-1 $\rightarrow$ L (97%)	MLLCT	2.88	430.78	0.1545
Re5	382 (0.5)	H-2 $\rightarrow$ L (96%)	MLLCT	3.16	391.81	0.0103
		H $\rightarrow$ L+1 (97%)	MLLCT	3.36	368.78	0.0263
		H $\rightarrow$ L (50%) H-1 $\rightarrow$ L (46%)	MLLCT/ILCT MLLCT	2.79	445.05	0.0176
		H-1 $\rightarrow$ L (53%) H $\rightarrow$ L (38%)	MLLCT MLLCT/ILCT	2.93	423.70	0.2238
Re6	399 (1.1)	H-2 $\rightarrow$ L (80%)	MLLCT/ILCT/IL	3.22	385.28	0.0521
		H-3 $\rightarrow$ L (90%)	MLLCT/IL	3.28	377.69	0.0104
		H $\rightarrow$ L (97%)	MLLCT	2.66	466.25	0.0036
		H-1 $\rightarrow$ L (96%)	MLLCT	2.87	431.47	0.1383
Re7	397 (0.5)	H-2 $\rightarrow$ L (92%)	MLLCT	3.13	395.50	0.0140
		H-1 $\rightarrow$ L (55%) H $\rightarrow$ L (38%)	MLLCT ILCT	2.80	442.44	0.1053
		H $\rightarrow$ L (51%) H-1 $\rightarrow$ L (43%)	ILCT MLLCT	2.87	432.53	0.2878
Re8	406 (2.1)	H-3 $\rightarrow$ L (46%) H-2 $\rightarrow$ L (42%)	MLLCT ILCT/MLLCT	3.08	402.39	0.0054
		H-4 $\rightarrow$ L (85%)	ILCT	3.29	376.34	0.0179
		H-2 $\rightarrow$ L (43%) H-3 $\rightarrow$ L (42%)	ILCT/MLLCT MLLCT	3.32	372.70	0.0349
		H $\rightarrow$ L+1 (93%)	ILCT	3.37	367.47	0.2248
		H-1 $\rightarrow$ L (89%)	MLLCT	2.74	451.77	0.0176
		H $\rightarrow$ L (83%) H-1 $\rightarrow$ L (10%)	ILCT MLLCT	2.81	441.38	0.3066
		H-3 $\rightarrow$ L (90%)	MLLCT	2.98	415.72	0.0216
Re9	385 (1.4)	H-4 $\rightarrow$ L (95%)	MLLCT	3.22	384.14	0.0120
		H $\rightarrow$ L+1 (92%)	ILCT	3.36	369.02	0.1652
		H-1 $\rightarrow$ L+1 (95%)	MLLCT	3.44	360.15	0.0021

Związek	Maksimum absorpcji $\lambda$ /nm ( $\epsilon \cdot 10^4$ /M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Obliczenia TD-DFT				
		Udział przejść (%)	Charakter przejść	E [eV]	$\lambda$ [nm]	Sila oscylatora
Re10	407 (0.6)	H → L (98%)	MLLCT	2.59	478.05	0.0138
		H-1 → L (97%)	MLLCT	2.82	439.41	0.1157
		H-3 → L (88%)	MLLCT	3.08	402.62	0.0052
		H → L+1 (89%)	MLLCT	3.56	348.33	0.1657
Re11	413 (1.7)	H-1 → L (59%)	MLLCT	2.61	475.71	0.0857
		H → L (37%)	ILCT			
		H → L (54%)	ILCT	2.74	452.60	0.2369
		H-1 → L (36%)	MLLCT			
		H-3 → L (64%)	MLLCT	2.95	420.72	0.0149
		H-2 → L (26%)	ILCT			
		H-4 → L (97%)	ILCT	3.15	394.03	0.0033
		H-2 → L (65%)	ILCT	3.19	389.08	0.0184
Re12	396 (2.1)	H-3 → L (29%)	MLLCT			
		H → L+1 (91%)	ILCT	3.38	367.33	0.2285
		H-2 → L (60%)	MLLCT	2.63	470.58	0.0952
		H → L (37%)	ILCT			
		H → L (58%)	ILCT	2.70	458.94	0.1441
		H-2 → L (39%)	MLLCT			
		H-3 → L (94%)	MLLCT	2.90	427.38	0.0443
		H-4 → L (98%)	MLLCT	3.14	394.75	0.0055
		H → L+1 (94%)	ILCT	3.33	371.98	0.1993
		H-2 → L+2 (96%)	MLLCT	3.52	351.87	0.0064







**Rysunek 72.** Obliczone wkłady procentowe poszczególnych grup atomów dla orbitali molekularnych **Re1–Re12**, zaangażowanych w przejścia elektronowe przypisane najniżej energetycznemu pasmu. Kolor **pomarańczowy** – ugrupowanie {ReCl(CO)<sub>3</sub>}; kolor **zielony** – rdzeń triiminowy *terpy/dtpy/dppy*; kolor **fioletowy** – podstawnik R.

Wyniki obliczeń kwantowomechanicznych wykazały, że najniżej energetyczne pasmo badanych karbonylków renu(I) przypisać można głównie przejściom absorpcyjnym pomiędzy orbitalami HOMO, HOMO-1, HOMO-2 i HOMO-3 na LUMO lub LUMO+1 (Rysunek 71). Pod względem udziałów poszczególnych fragmentów molekuly w najwyższym zajęтым orbitalu molekularnym (HOMO) badane związki zasadniczo można podzielić na dwie grupy. W pierwszej grupie orbital HOMO znajduje się głównie na fragmencie  $\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}$ . Są to **Re1**, **Re4**, **Re5**, **Re7** oraz **Re10**. W drugiej grupie związków gęstość elektronowa orbitalu HOMO znajduje się na podstawniku R: **Re2**, **Re3**, **Re8**, **Re9**, **Re11** i **Re12**. Są to kompleksy z ligandami zawierającymi podstawniki karbazolowe (*etcarb* oraz  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-carb}$ ). Orbital HOMO związku **Re6** położony jest zarówno na fragmencie  $\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}$  jak i na podstawniku R, uznać go więc można za związek pośredni. Za wyjątkiem **Re12**, gęstość elektronowa orbitalu HOMO-1 wszystkich związków jest zlokalizowana na fragmencie  $\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}$ . W przypadku **Re12** gęstość elektronowa orbitalu HOMO-1 znajduje się na podstawniku R. Niżej leżące orbitale HOMO-2 oraz HOMO-3 badanych związków mają przeważający udział procentowy  $\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}$  lub podstawnika R. I tak, w przypadku orbitalu HOMO-2 dominujący udział gęstości elektronowej podstawnika potwierdzono dla związków **Re3**, **Re8**, **Re9**, **Re10** i **Re11**, a w przypadku orbitalu HOMO-3 – dla **Re1**, **Re2**, **Re4**, **Re5**, **Re7**. Dla pozostałych związków orbitale HOMO-2 oraz HOMO-3 mają przeważający charakter  $\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}$ . Orbitale typu LUMO i LUMO+1 zawsze wykazywały największy udział fragmentu triiminowego rdzenia ligandów *terpy*, *dtpy* bądź *dppy*. Tak więc, w grupie pierwszej (**Re1**, **Re4**, **Re5**, **Re7**, **Re10**) wszystkie obserwowane obliczone przejścia elektronowe w obrębie najniżej energetycznego pasma są typu MLLCT, natomiast w grupie drugiej (**Re2**, **Re3**, **Re8**, **Re9**, **Re11** i **Re12**) oraz dla **Re6** można przypisać mieszany charakter MLLCT i ILCT. Udział przejść elektronowych ILCT cechujących się wyższymi siłami oscylatora w porównaniu do zabronionych przejść typu MLLCT wyjaśnia wyraźny wzrost intensywności najniżej energetycznego pasma w przypadku związków drugiej grupy w porównaniu z **Re1**, **Re4**, **Re5**, **Re7**, **Re10**. Uwzględniając jednak udziały procentowe obliczonych HOMO-1→LUMO i HOMO→LUMO w przejściu elektronowym  $S_0 \rightarrow S_1$  należy podkreślić, że  $S_0 \rightarrow S_1$  ma dominujący charakter MLLCT we wszystkich związkach. Inaczej jest w przypadku związków uzyskanych przez dra Tomasza Klemensa, który wykazał, że w związkach Re(I) o podstawnikach silnie elektronodonorowych połączonych poprzez łącznik fenylenowy, takich jak  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  czy  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{morph-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  obliczenia kwantowomechaniczne wskazują na główny udział przejść  $^1\text{ILCT}$  w najniżej energetycznym paśmie absorpcji tych związków.



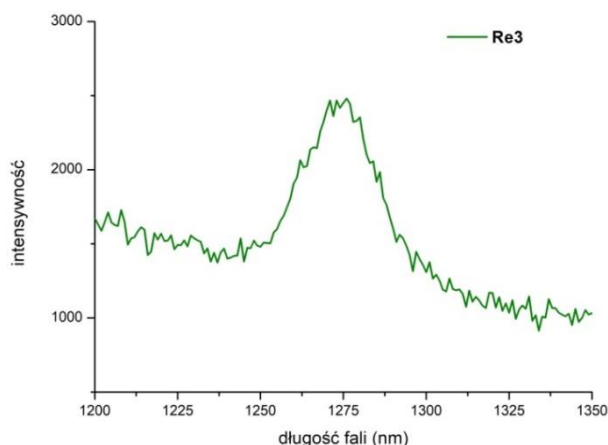
Właściwości luminescencyjne związków renu(I) **Re1–Re12** badano w roztworach acetonitrylu i chloroformu, jak również w matrycy C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:CH<sub>3</sub>OH (4/1 v:v) w temperaturze 77 K, ciele stałym oraz naniesione jako cienka warstwa na podłoże szklane w postaci czystej, lub jako 1-, 2- i 15-procentowe domieszki w blendzie polimerów PVK (poli(N-winylokarbazol)) (50%) i PBD (2-*tert*-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazol) (50%). Związki wzbudzano w zakresie odpowiadającym najniższej energetycznemu pasmu absorpcji UV-Vis. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 29.

**Tabela 29.** Własności luminescencyjne otrzymanych kompleksów Re(I).

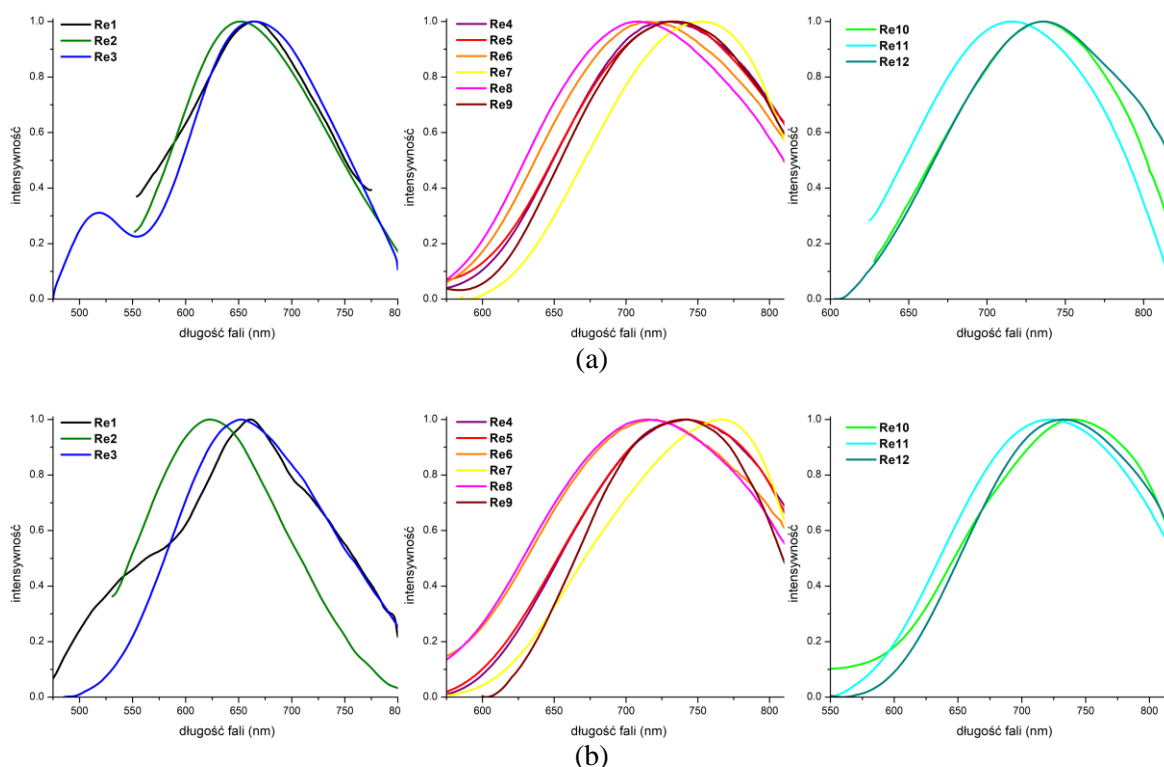
Związek	medium	ekscytacja (nm)	emisja (nm)	Czas życia (ns)	$\chi^2$	$\Phi$ (%)
Re1	acetonitryl	390	663	2,35 (94,4%); 8,34 (5,5%)	1,130	<0,01
	chloroform	389	668	1,41 (62,3%); 6,92 (37,6%)	1,109	0,98
	ciało stałe	430	598	2,62 (5,0%); 249,02 (95,0%)	1,076	7,74
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	380	508, 548, 585	41230 (29,8%); 148540 (70,2%)	1,145	–
	cienka warstwa na podłożu szklanym	400	566	–	–	–
Re2	acetonitryl	376	631	0,43 (15,3%); 3,96 (84,7%)	0,895	0,73
	chloroform	398	652	6,27	0,882	0,49
	ciało stałe	462	588	64,74 (6,9%); 286,66 (93,1%)	0,985	14,12
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	415	518, 551	12774 (38,2%); 51853 (61,8%)	1,112	–
	cienka warstwa na podłożu szklanym	420	550	–	–	–
Re3	acetonitryl	370	651	0,58 (13,3%); 2,60 (86,7%)	0,955	0,58
	chloroform	385	506	7,74 (76,8%); 2,90 (23,2%)	1,044	1,39
	ciało stałe	486	596	3,17 (73,2%); 7,66 (26,8%)	1,052	–
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	400	513, 540	332,71	0,958	15,42
	cienka warstwa na podłożu szklanym	404	580	9874 (41,7%); 38355 (58,3%)	1,080	–
	blenda PVK:PBD z dodatkiem 1% związku	340	404, 552	–	–	–
	blenda PVK:PBD z dodatkiem 2% związku	340	392, 551	–	–	–
	blenda PVK:PBD z dodatkiem 15% związku	340	376,565	–	–	–
Re4	acetonitryl	391	720	4,08 (32,1%); 11,55 (67,9%)	1,024	0,80
	chloroform	416	731	6,27	1,126	0,28
	ciało stałe	496	630	120,00 (28,1%); 313,10 (71,9%)	1,113	4,52
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	378	537, 579	11840 (40,0%); 42490 (60,0%)	1,113	–
Re5	acetonitryl	388	744	4,29	1,179	0,49
	chloroform	423	734	5,93	1,203	0,55
	ciało stałe	449	640	293,44	1,201	3,15
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	371	535, 572	5200 (47,4%); 31940 (52,6%)	1,028	–
Re6	acetonitryl	420	716	2,39 (36,1%); 5,16 (63,9%)	1,010	0,50
	chloroform	413	717	6,72	1,092	0,72
	ciało stałe	467	608	268,16 (38,2%); 591,88 (61,8%)	1,060	6,40
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	408	552, 588	13090 (41,5%); 63170 (58,5%)	1,062	–
	cienka warstwa na podłożu szklanym	330	387	–	–	–
	blenda PVK:PBD z dodatkiem 2% związku	330	404, 587	–	–	–
	blenda PVK:PBD z dodatkiem 15% związku	330	381, 598	–	–	3,25
Re7	acetonitryl	396	771	2,37	1,021	<0,01
	chloroform	413	754	4,07	1,047	1,01
	ciało stałe	496	648	0,24 (90,4%); 30,32 (9,6%)	1,051	4,16
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	400	608	647 (28,2%); 1861 (71,8%)	1,041	–
	cienka warstwa na podłożu szklanym	415	581	–	–	–

Związek	medium	ekscytacja (nm)	emisja (nm)	Czas życia (ns)	$\chi^2$	$\Phi$ (%)
Re8	acetonitryl	410	715	5,65	1,050	0,79
	chloroform	418	706	8,26	1,083	0,88
	ciało stałe	491	695	85,06	1,002	3,72
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	430	541, 574	4317 (46,0%); 28140 (54,0%)	1,040	–
	cienka warstwa na podłożu szklanym	330	380, 611	–	–	–
	blendy PVK:PBD z dodatkiem 2% związku	330	406, 588	–	–	–
	blendy PVK:PBD z dodatkiem 15% związku	330	380 596	–	–	2,98 2,71
Re9	acetonitryl	386	733	3,98	0,961	0,92
	chloroform	410	734	5,78	1,086	0,77
	ciało stałe	494	618	46,67 (38,0%); 300,57 (62,0%)	1,076	7,55
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	402	578	2635 (56,7%); 9826 (43,3%)	1,131	–
	cienka warstwa na podłożu szklanym	423	610	–	–	–
	blendy PVK:PBD z dodatkiem 1% związku	340	383	–	–	–
	blendy PVK:PBD z dodatkiem 2% związku	340	411	–	–	–
Re10	blendy PVK:PBD z dodatkiem 15% związku	340	417, 604	–	–	–
	acetonitryl	406	736	3,16	1,039	<0,01
	chloroform	428	737	4,05	1,021	0,49
	ciało stałe	482	642	0,35 (54,0%); 75,44 (46,0%)	1,034	6,47
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	390	609	589 (38,9%); 2507 (61,1%)	1,038	–
Re11	cienka warstwa na podłożu szklanym	415	616	–	–	–
	acetonitryl	415	720	4,53	0,925	0,48
	chloroform	421	723	6,18	1,105	0,66
	ciało stałe	533	661	30,15 (24,4%); 82,38 (75,6%)	1,039	4,12
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	435	572	7698 (33,3%); 33495 (66,7%)	1,057	–
Re12	cienka warstwa na podłożu szklanym	446	600	–	–	–
	acetonitryl	400	734	3,35	0,996	0,51
	chloroform	411	738	3,95 (53,0%); 9,26 (47,0%)	1,016	0,99
	ciało stałe	512	638	30,44 (21,5%); 114,69 (78,5%)	1,000	8,60
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:CH <sub>3</sub> OH (77K)	421	578	29376 (52,6%); 156554 (47,4%)	1,126	–
	cienka warstwa na podłożu szklanym	449	576	–	–	–
	blendy PVK:PBD z dodatkiem 1% związku	340	391	–	–	–
	blendy PVK:PBD z dodatkiem 2% związku	340	392	–	–	–
	blendy PVK:PBD z dodatkiem 15% związku	340	391, 592	–	–	–

Badane związki wykazują maksimum pasm emisji w zakresie 652–754 nm w roztworach w chloroformie, 631–771 nm w acetonitrylu, 588–695 nm w ciele stałym oraz 508–609 nm w przypadku widm w matrycy niskotemperaturowej (77 K). W temperaturze pokojowej w roztworze są słabo emisyjne, ich wydajność kwantowa nie przekracza 1%, a czasy życia wahają się w przedziale 0,4–11 ns, co wskazuje na znaczący udział procesów dezaktywacji bezpromienistej. Z kolei, szerokie pasma emisji bez struktury wibronowej świadczą o pochodzeniu emisji ze stanu o charakterze MLLCT.<sup>297,330,336</sup> Występowanie po wzbudzeniu cząsteczek związków Re(I) w stanie trypletowym potwierdzono poprzez badanie generacji tlenu singletowego, którego powstawanie zarejestrowano przy pomocy spektrofluorymetrii w bliskiej podczerwieni przy długości fali 1270 nm (Rysunek 73). Widma emisji związków **Re1–Re12** w roztworach przedstawiono natomiast na Rysunku 74.

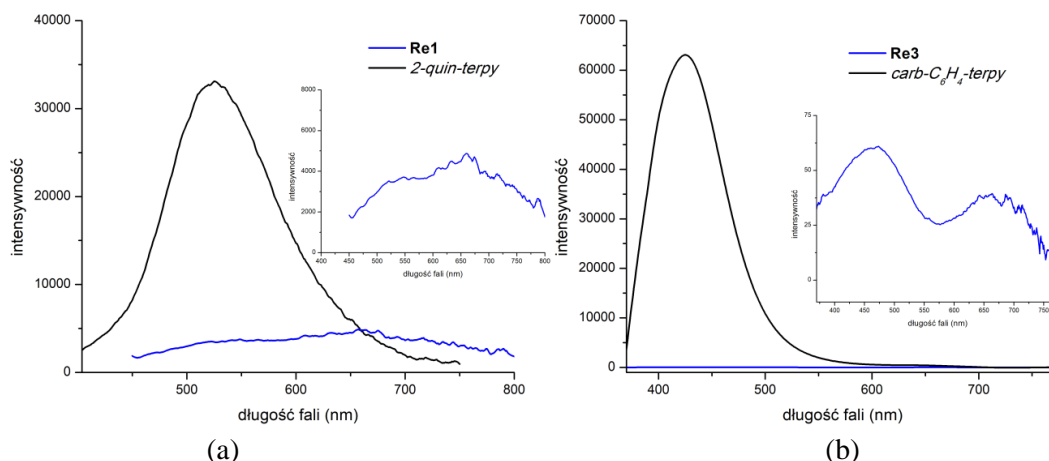


**Rysunek 73.** Generacja tlenu singletowego przez związek **Re3**.



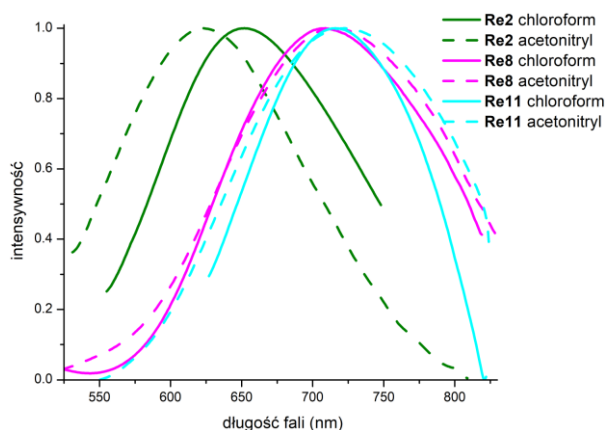
**Rysunek 74.** Widma emisji związków **Re1–Re12** w roztworach chloroformu (a) i acetonitrylu (b).

W przypadku związku **Re3** w chloroformie zaobserwowano obecność dwóch pasm w widmie emisji. Wyżej energetyczne pasmo, z maksimum 506 nm, przyporządkować można niewygaszonej fluorescencji  $^1\text{ILCT}/^1\text{IL}$ . Ze względu na udział w najniższym energetycznym pasmie absorpcyjnym tego związku zarówno przejść elektronowych  $^1\text{MLLCT}$  jak i  $^1\text{ILCT}/^1\text{IL}$ , nie było możliwym selektywne wzbudzenie  $^1\text{MLLCT}$ . Obecność niewygaszonej fluorescencji w widmie emisyjnym wskazuje także na niecałkowity transfer energii ze stanu wzbudzonego  $^1\text{ILCT}/^1\text{IL}$  na  $^1\text{MLLCT}$ .<sup>337,338</sup> W porównaniu do wolnego liganda emisja **Re3** z maksimum 506 nm jest jednak wyraźnie wygaszona i przesunięta batochromowo (Rysunek 75b). Obecność szczątkowego pasma  $^1\text{ILCT}/^1\text{IL}$  stwierdzono także dla związku **Re1** w acetonitrylu (częściowo wykształcone ramię po stronie wysokoenergetycznej, Rysunek 75a).



**Rysunek 75.** Porównanie intensywności emisji **Re1** (a) i **Re3** (b) oraz emisji ich wolnych ligandów w acetonitrylu (a) i chloroformie (b) (stężenie  $10^{-5}$  M). Inset: przybliżenie widma emisji **Re1** i **Re3**. Związki i ligandy ekscytowano długością fali 350 nm.

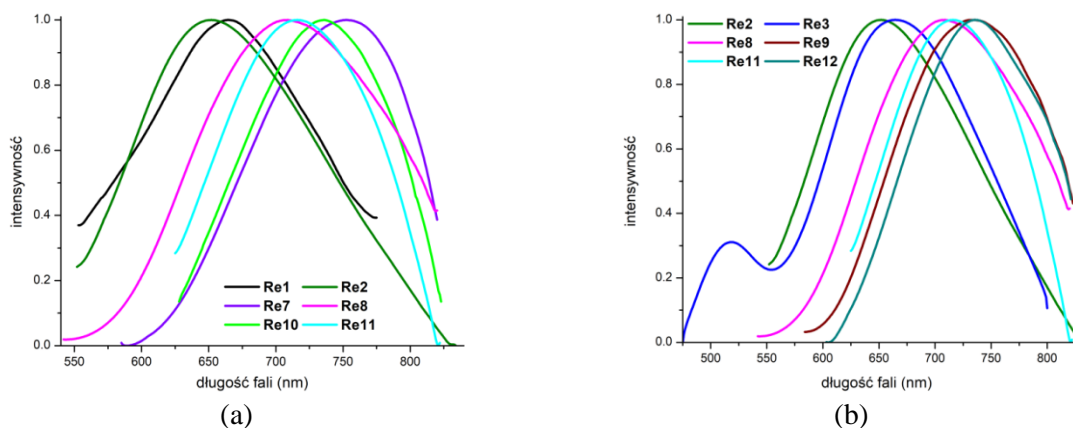
Przesunięcie maksimum emisji przy przejściu od mniej do silniej polarnego rozpuszczalnika w większości otrzymanych związków Re(I) jest batochromowe i wynosi maksymalnie 15 nm. Wyjątek stanowią dwa związki z ligandami terpirydynowymi: **Re2** i **Re3**, gdzie obserwuje się niewielki ujemny solwatochromizm, mogący świadczyć o destabilizacji stanu wzbudzonego związków w środowisku polarnym.<sup>339</sup> Biorąc pod uwagę rodzaj rdzenia (*terpy*, *dtpy*, *dppy*) zauważa się, że emisja związków renu(I) z ligandami terpirydynowymi pojawia się w obszarze wyższych energii w porównaniu ze związkami zawierającymi w sferze koordynacji renu(I) odpowiednie ligandy 4-R-*dtpy* i 4-R-*dppy* (Rysunek 76).



**Rysunek 76.** Wpływ typu rdzenia (*terpy*, *dtpy*, *dppy*) na położenie emisji związków w dwóch rozpuszczalnikach na przykładzie **Re2**, **Re8** i **Re11**.

Analiza widm emisji związków **Re1-Re12** pod kątem wpływu podstawnika liganda organicznego na właściwości luminescencyjne kompleksu renu(I) pozwala zauważyć, że związki koordynacyjne zawierające ligandy z podstawnikiem *etcarb* (**Re2**, **Re8** i **Re11**) wykazują maksimum emisji przesunięte hipsochromowo porównaniu do **Re1**, **Re7** i **Re10**, w których do liganda triiminowego była bezpośrednio przyłączona mniej elektronodonorowa

grupa 2-quin (Rysunek 77a). Może to oznaczać, że emisja w związkach **Re2**, **Re8** i **Re11**, podobnie jak w przypadku **Re1**, **Re7** i **Re10**, następuje ze stanu  $^3\text{MLLCT}$ .<sup>340</sup> Gdyby stanem emisyjnym był  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$ , to w rezultacie wzrostu elektronodonorowych właściwości podstawnika należałoby oczekiwać przesunięcia batochromowego.

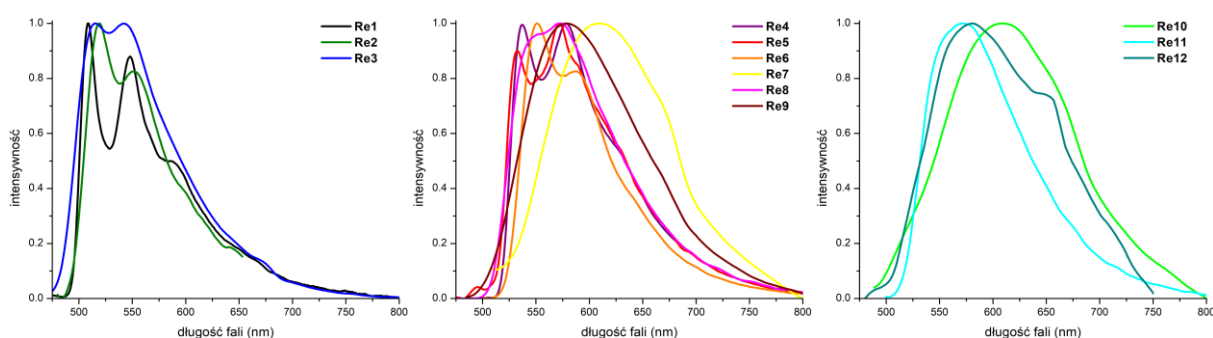


**Rysunek 77.** Porównanie emisji w chloroformie badanych związków Re(I) z podstawnikami 2-quin (**Re1**, **Re7** i **Re10**) i *etcarb* (**Re2**, **Re8** i **Re11**) (a) oraz *etcarb* (**Re2**, **Re8** i **Re11**) i  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-carb}$  (**Re3**, **Re9** i **Re12**) (b).

Również w grupie związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$  z pięcioczłonowymi podstawnikami heterocyklicznymi (2-furanyl (*fur*), 2-tiofenyl (*thio*) i 2-N-metylopirol (*mepyr*)) emisja najprawdopodobniej następuje ze stanu  $^3\text{MLLCT}$ . Maksimum emisji związku **Re6** zawierającego bardziej elektronodonorowy podstawnik (*mepyr*) jest przesunięte w kierunku wyższych energii w porównaniu do **Re4** i **Re5**: 720 (**Re4**), 744 (**Re5**), 716 nm (**Re6**) dla acetonitrylu oraz 731 (**Re4**), 731 (**Re5**) i 717 nm (**Re6**) w chloroformie. Porównanie widm emisji związków **Re3**, **Re9** i **Re12** zawierających 9N-karbazol przyłączany do centralnego pierścienia liganda poprzez łącznik fenylenowy z widmami emisji **Re2**, **Re8** oraz **Re11** z podstawnikiem karbazolowym z grupą etylową blokującą pozycję 9N i związaną z centralnym pierścieniem liganda bezpośrednio (poprzez wiązanie kowalencyjne) wykazuje, że emisja związków **Re3**, **Re9** i **Re12** jest przesunięta batochromowo względem emisji kompleksów z *etcarb* (**Re2**, **Re8**, **Re11**), w granicach 14-20 nm dla acetonitrylu i 5-28 nm dla chloroformu, co może wskazywać na udział przejść o charakterze  $^3\text{ILCT}$ . (Rysunek 77b)

Celem lepszego poznania charakteru stanu emisyjnego w badanych kompleksach renu(I) w następnym kroku przeprowadzono również pomiary w niskiej temperaturze. W temperaturze ciekłego azotu w matrycy  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_3\text{OH}$  (4:1 v:v) maksima emisji związków **Re1–Re12** (Rysunek 78) są przesunięte hipsochromowo względem maksimów emisji w temperaturze pokojowej, co jest spowodowane efektem rigidochromowym. W rezultacie obniżenia temperatury, energia stanów  $^3\text{CT}$ , które są bardzo wrażliwe na

otoczenie, ulega znacznemu podwyższeniu, a energia stanu  $^3\text{IL}$  (zdecydowanie mniej wrażliwego na otoczenie) nieznacznie się zmienia.<sup>341</sup> Wystąpienie zatem efektu rigidochromowego w tych związkach również dowodzi, że charakter stanu emisyjnego w temperaturze pokojowej jest typu *charge-transfer*. Wartości czasów życia stanów wzbudzonych związków w temperaturze ciekłego azotu są zdecydowanie dłuższe, od 0,65  $\mu\text{s}$  dla **Re7** do 156  $\mu\text{s}$  dla **Re12**, co potwierdza, że emisja następuje ze stanu trypletowego. Położenie pasma niskotemperaturowej emisji **Re1–Re12** głównie zależy od rodzaju rdzenia liganda triiminowego. Maksima emisji **Re1–Re12** leżą w przedziałach 508–515 nm dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$ , 535–608 nm dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$  oraz 572–609 nm dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dppy-}\kappa^2\text{N})]$ .

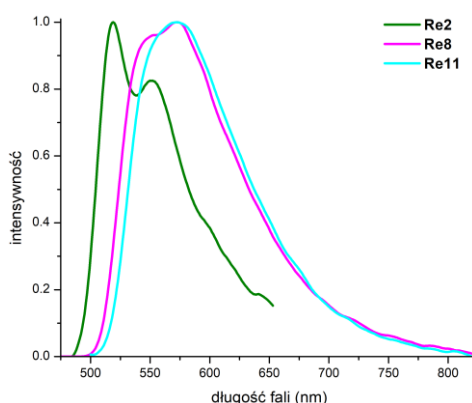


**Rysunek 78.** Widma emisji badanych związków **Re1–Re12** w matrycy niskotemperaturowej (77 K,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_3\text{OH}$  4:1 v:v).

Biorąc pod uwagę kształt pasma emisji w niskiej temperaturze, związki **Re1–Re12** można podzielić na dwie grupy: (1) układy, których pasmo emisyjne nie wykazuje struktury wibronowej (**Re7**, **Re9** i **Re10–12**) oraz (2) związki, których pasma emisyjne są pasmami ustrukturyzowanymi (**Re1–Re6** i **Re8**) (Rysunek 78). W tym pierwszym przypadku przypuszczać można, że nie następuje zmiana charakteru stanu wzbudzonego wraz z obniżaniem temperatury i najniższy stan wzbudzony ma charakter  $^3\text{MLLCT}$  w całym zakresie temperatur 77 – 298 K. Z kolei, ustrukturyzowane pasma emisji wskazują na udział w emisji przejść wewnątrz liganda, a zatem najniższy stan wzbudzony związków **Re1–Re6** i **Re8** w niskiej temperaturze ma mieszany charakter  $^3\text{MLLCT}/^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  lub jest całkowicie zlokalizowany na ligandzie ( $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$ ). Oznacza to również, że w przypadku tych związków maleje różnica energii pomiędzy poziomami  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  wraz z obniżaniem temperatury. Obniżaniu się różnicy pomiędzy poziomami  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  towarzyszy wzrost czasów życia. Związki z ustrukturyzowanymi pasmami emisji wykazują zdecydowanie dłuższe czasy życia stanów wzbudzonych w porównaniu do tych dla których przewiduje się, że stan wzbudzony pozostaje bez zmian (Tabela 29). Biorąc pod uwagę rodzaj rdzenia triiminowego w badanych przez mnie kompleksach  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^\wedge\text{N}^\wedge\text{N-}\kappa^2\text{N})]$

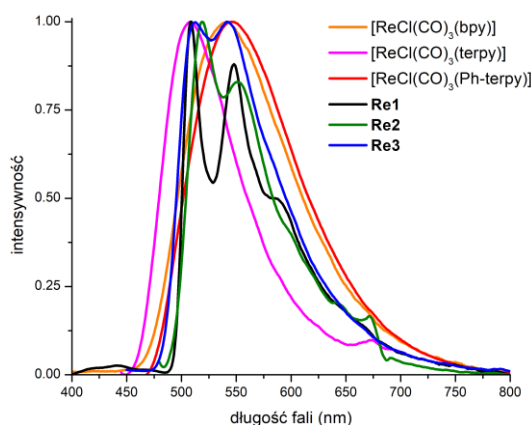


stwierdzić można, że w rezultacie zastąpienia rdzenia terpirydynowego poprzez *dtpy* lub *dppy* (co pokazano na przykładzie związków **Re2**, **Re8** i **Re11** na Rysunku 79) różnica energii pomiędzy poziomami  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  wzrasta.



**Rysunek 79.** Emisja związków **Re2**, **Re8** i **Re11** w matrycy niskotemperaturowej (77K,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_3\text{OH}$  4:1 v:v).

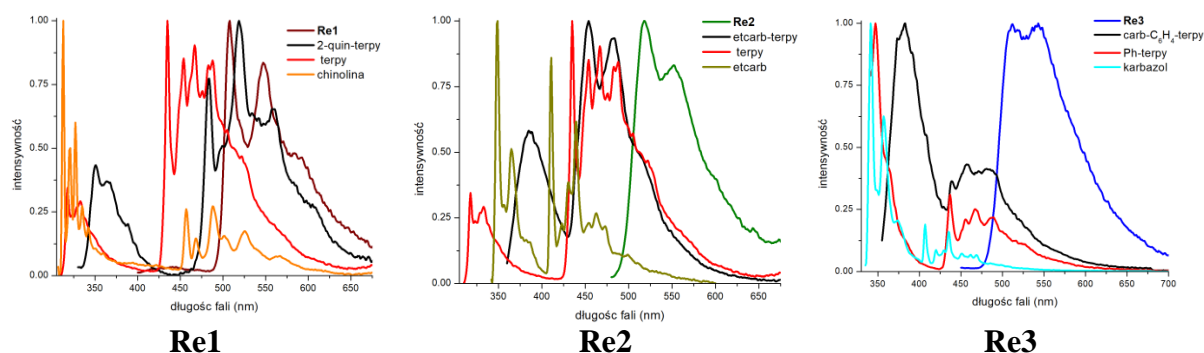
Można przyjąć, że stan wzbudzony w związkach  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(4\text{-R-dppy-}\kappa^2\text{N})]$  (**Re10-12**) ma charakter  $^3\text{MLLCT}$ . W grupie natomiast  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$  (**Re1-3**) i  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$  (**Re4-9**) emisja ze stanu  $^3\text{MLLCT}$  następowała jedynie w przypadku kompleksu  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(4\text{-R-dppy-}\kappa^2\text{N})]$  z podstawnikiem *2-quin* (**Re7**) (Rysunek 78). Celem analizy charakteru stanu emisyjnego terpirydynowych związków **Re1-Re3**, widma niskotemperaturowej emisji tych związków zestawiono również z widmami fosforescencji wolnych ligandów i związków referencyjnych  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{bpy})]$  oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{Ph-terpy})]$ . Otrzymane wyniki przedstawiono na Rysunkach 80 i 81:



**Rysunek 80.** Emisja w matrycy niskotemperaturowej (77K) związków **Re1**, **Re2**, **Re3** oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{terpy-}\kappa^2\text{N})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{bpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{Ph-terpy-}\kappa^2\text{N})]$ .

$[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{bpy})]$  oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO}_3)(\text{Ph-terpy})]$  wykazują brak struktury wibronowej pasma, co wskazuje na pochodzenie emisji ze stanów  $^3\text{MLLCT}$ . Maksima pasm emisji badanych związków **Re1-Re3** występują w tym samym zakresie co dla

[ReCl(CO<sub>3</sub>)(terpy)], są nieznacznie przesunięte hipsokromowo w stosunku do [ReCl(CO<sub>3</sub>)(bpy)] i [ReCl(CO<sub>3</sub>)(Ph-terpy)] i wyróżniają się wyraźniejszą strukturą wibronową niż pasma związków referencyjnych. Porównanie natomiast widm badanych związków koordynacyjnych z fosforescencją odpowiadających im wolnych ligandów, a także z 2,2':6',2''-terpirydyną i 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyną oraz ze związkami stanowiącymi podstawniki: chinoliną, 9*N*-etylokarbazolem i karbazolem przedstawiono na Rysunku 81. W przypadku etylokarbazolu oraz liganda *etcarb-terpy* przed pomiarem do próbki dodawano jodku etylu (10%) w celu sensybilizacji fosforescencji.



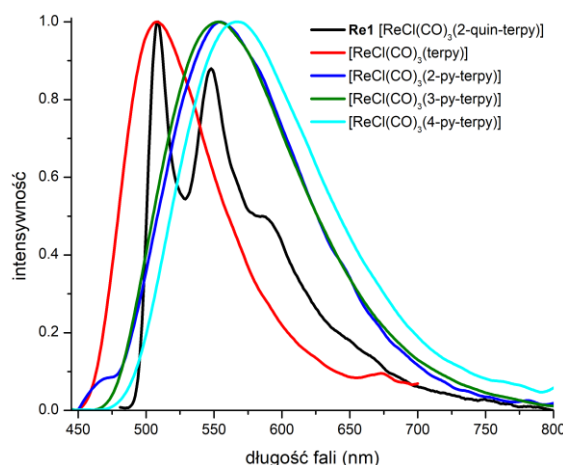
**Rysunek 81.** Porównanie niskotemperaturowej (77K) emisji związków **Re1**, **Re2**, **Re3** z ich wolnymi ligandami oraz ze związkami stanowiącymi rdzeń (2,2':6',2''-terpirydyna lub 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyna) i podstawniki (chinolina, 9*N*-etylokarbazol i karbazol).

Fosforescencja ligandów karbazolowych (*etcarb-terpy* oraz *carb-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy*) jest przesunięta hipsokromowo w porównaniu do widm emisji odpowiednich związków renu(I) (**Re2** i **Re3**), natomiast dla **Re1** widmo emisji w dużym stopniu nakłada się z widmem fosforescencji wolnego liganda 2-*quin-terpy*. Co ciekawe, fosforescencja liganda 2-*quin-terpy* nakłada się silniej z fosforescencją wolnej chinoliny, a jest przesunięta batokromowo względem *terpy*. Z kolei, fosforescencja ligandów *etcarb-terpy* i *carb-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy* pokrywa się z pasmem fosforescencji *terpy* lub *Ph-terpy*. Wskazywać to może, że stany trypletowe ligandów 2-*quin-terpy* oraz *etcarb-terpy* i *carb-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy* związane są z różnymi fragmentami cząsteczek: chinoliną w 2-*quin-terpy*, 2,2':6',2''-terpirydyną w przypadku *etcarb-terpy* oraz rdzeniem fenyloterpirydynowym dla *carb-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy*. Biorąc pod uwagę wszystkie podane powyżej zależności stwierdzić można, że emisyjny stan wzbudzony w przypadku terpirydynowych związków renu(I) **Re1-Re3** ma mieszany charakter <sup>3</sup>MLLCT/<sup>3</sup>IL, jednakże lepsze nakładanie się widm **Re1** i 2-*quin-terpy* sugeruje, że udział stanu <sup>3</sup>IL jest w tym związku większy w porównaniu do **Re2** i **Re3**. Wskazuje na to również znaczące wydłużenie czasu życia  $\tau$  tego stanu: 148,5  $\mu$ s dla **Re1** w porównaniu do 51,8  $\mu$ s dla **Re2** i 38,4  $\mu$ s dla **Re3**.

Celem uzyskania pełniejszej wiedzy odnośnie zależności pomiędzy rodzajem podstawnika i rdzenia liganda organicznego a energią i charakterem najniższego stanu

wzbudzonego związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}-\kappa^2\text{N})]$ , widma emisji związków **Re1–Re12** w matrycy niskotemperaturowej porównano również ze związkami opisanymi przez dra Tomasza Klemensa.<sup>330</sup> Wykonano następujące analizy porównawcze:

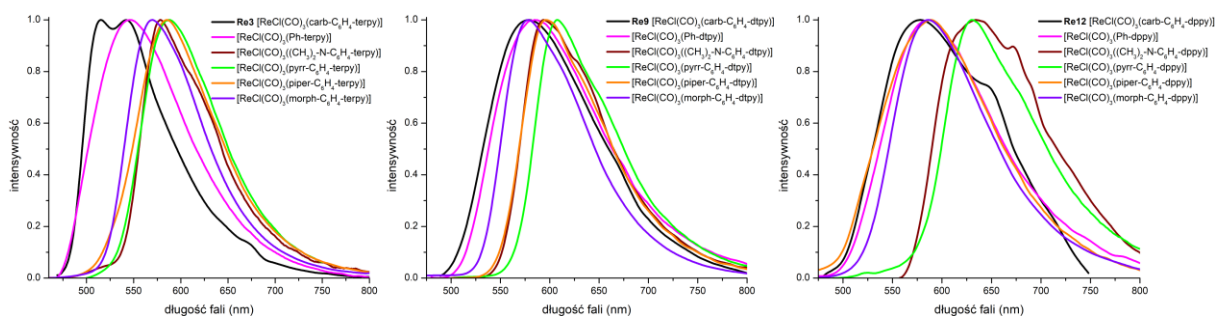
- Widmo emisji **Re1** w niskiej temperaturze zestawiono z widmami terpirydynowych związków renu(I) z podstawnikami pirydynowymi (2-*py*, 3-*py* i 4-*py*) oraz niepodstawioną *terpy*:



**Rysunek 82.** Porównanie emisji w matrycy niskotemperaturowej (77K,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_3\text{OH}$  4:1 v:v) związku **Re1** oraz związków z niepodstawioną *terpy*  $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})$  i analogów z podstawnikami pirydynowymi (2-*py*, 3-*py* i 4-*py*).

Jak pokazano na Rysunku 82, podstawnik chinolinowy powoduje znaczną zmianę w kształcie widma przy jednoczesnym braku przesunięcia maksimum emisji względem kompleksu modelowego  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  i niewielkim przesunięciu w kierunku wyższych energii w porównaniu z  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(2\text{-py-terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(3\text{-py-terpy})]$  oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-py-terpy})]$ . Wyraźne ustrukturyzowanie pasma i zbliżona energia emisji do  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  wskazują na mieszany charakter stanu emisyjnego  $^3\text{MLLCT}/^3\text{IL}$ , w przeciwieństwie do pozostałych układów dla których można oczekiwać emisji ze stanu  $^3\text{MLLCT}$ .

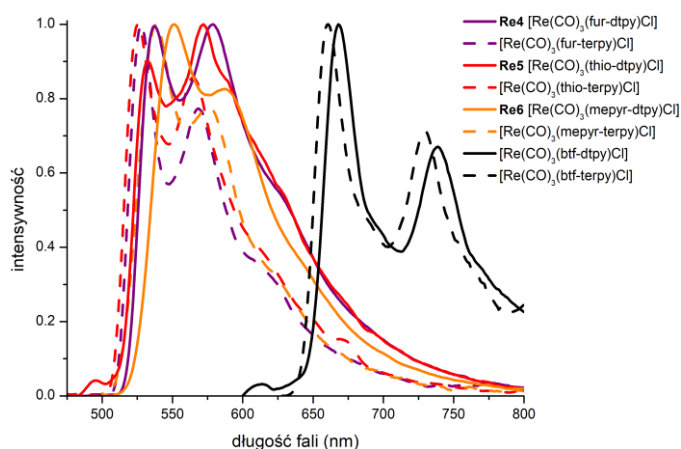
- Widma niskotemperaturowej emisji związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{carb-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  (**Re3**),  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{carb-C}_6\text{H}_4\text{-dtpy})]$  (**Re9**) i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{carb-C}_6\text{H}_4\text{-dppy})]$  (**Re12**) porównano z widmami odpowiednich modelowych układów  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy/dtpy/dppy})]$  oraz odpowiednimi widmami związków Re(I) zawierających zamiast podstawnika karbazolowego pierścień pirolidynowy (*pyrr*), piperidynowy (*piper*), morfolinowy (*morph*) lub dimetyloaminę ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ):



**Rysunek 83.** Porównanie emisji w matrycy niskotemperaturowej związków **Re3**, **Re9** i **Re12** i serii analogicznych związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy/dtpy/dppy})]$  z niepodstawionym pierścieniem fenylovym oraz z dodatkowymi grupami:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , *pyrr*, *piper* oraz *morph*.

W efekcie wprowadzenia do liganda triiminowego silnie elektronodonorowego podstawnika (dimetyloaminowego, pirolidynowego, piperydynowego lub morfolinowego) związanego z pierścieniem centralnej pirydyny poprzez łącznik fenylenowy następuje znaczne obniżenie energii emisji związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$ . Za wyjątkiem związku **Re3** pasma emisji tych układów w temperaturze 77 K nie wykazują struktury. Wskazuje to na wyraźny wzrost udziału charakteru  $^3\text{ILCT}/^3\text{IL}$  stanu wzbudzonego. W przypadku  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dppy-}\kappa^2\text{N})]$  batochromowe przesunięcie pasma emisji obserwuje się jedynie w przypadku podstawników dimetyloaminowego i pirolidynowego, wykazujących najsilniejsze właściwości elektronodonorowe. Występowanie emisji **Re3**, **Re9** i **Re12** w tym samym zakresie co dla modelowych układów  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy/dtpy/dppy})]$  wskazuje na znaczący udział przejść  $^3\text{MLLCT}$ , ale z zaznaczonym udziałem  $^3\text{IL}$  w przypadku **Re3**, którego pasmo emisji jest ustrukturyzowane.

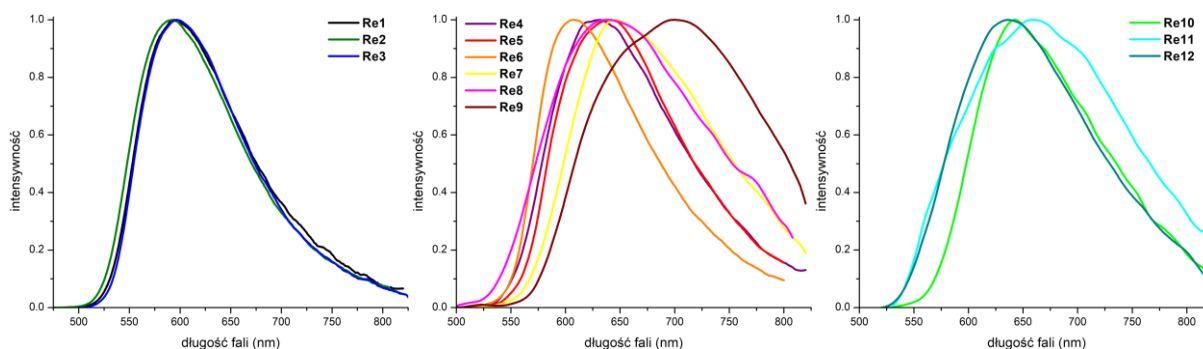
• Widma emisji **Re5**, **Re6** i **Re7** w temperaturze 77 K porównano z widmami terpirydynowych związków *renu(I)* z tymi samymi podstawnikami oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-dtpy})]$ , gdzie *btf* oznacza podstawnik 2,2'-bitiofenylovym.



**Rysunek 84.** Porównanie emisji w matrycy niskotemperaturowej (77K,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_3\text{OH}$  4:1 v:v) wybranych badanych związków **Re4**, **Re5** i **Re6** ze związkami *Re(I)* z ligandami 4'-R-terpy oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-dtpy})]$ .

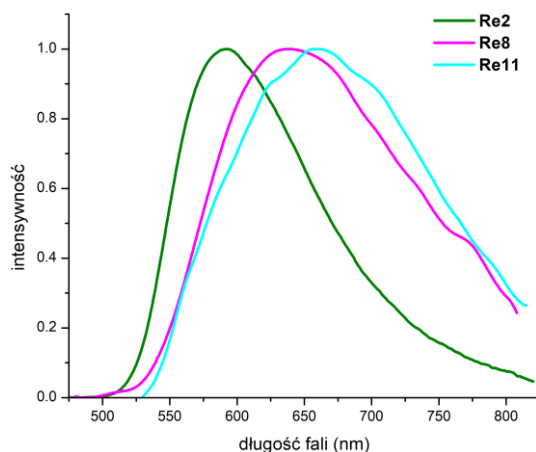
Za wyjątkiem  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-dtpy})]$ , w rezultacie zastąpienia rdzenia terpirydynowego poprzez *dtpy* następuje batochromowe przesunięcie emisji, a pasmo wykazuje strukturę wibronową. Wprowadzenie podstawnika 2,2'-bitiofenylowego (*btf*) poprzez wiązanie kowalencyjne do ligandów *terpy* i *dtpy*, przesuwa pasmo emisji  $[\text{Re}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})\text{Cl}]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})\text{Cl}]$  w kierunku niższych energii, jest silnie ustrukturyzowane i w przypadku obydwu kompleksów występuje w tym samym zakresie (maksimum około 660 nm), co sugeruje, że trypletowy stan wzbudzony związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-dtpy})]$  jest całkowicie zlokalizowany na podstawniku 2,2'-bitiofenylowym.

Widma emisji związków **Re1-Re12** ciele stałym przedstawia Rysunek 85. Pasma emisji wszystkich związków są szerokie, nieustrukturyzowane, a ich maksima przypadają na zakresy 588–598 nm dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy-}\kappa^2\text{N})]$ , 608–695 dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dtpy-}\kappa^2\text{N})]$  oraz 638–661 dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4\text{-R-dppy-}\kappa^2\text{N})]$ . Podobnie jak w przypadku niskotemperaturowej emisji, ograniczenie możliwości drgań cząsteczek w ciele stałym prowadzi do wzrostu energii stanu wzbudzonego i przesunięcia widma emisji w kierunku wyższych energii (*blue-shift*) w porównaniu do pomiarów w roztworach.



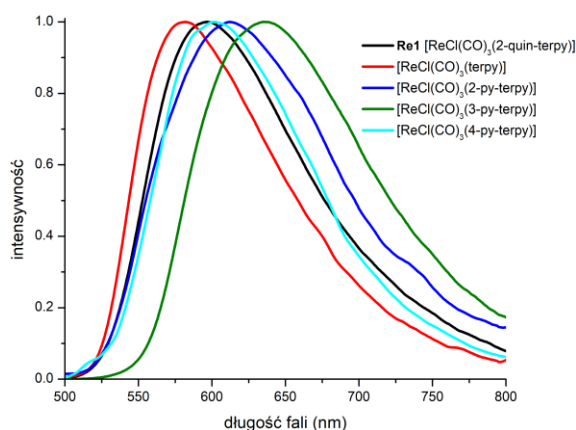
**Rysunek 85.** Widma emisji **Re1–Re12** w ciele stałym.

Czasy życia oraz wydajności kwantowe są wyższe niż w przypadku próbek w roztworach i sięgają odpowiednio 0,5  $\mu\text{s}$  (**Re6**) i 15% (**Re3**). Podobnie jak w przypadku opisanych powyżej wyników badań niskotemperaturowych i pomiarów w roztworze w temperaturze pokojowej, również w ciele stałym zmiana rdzenia liganda przy zachowaniu tego samego podstawnika R (Rysunek 86) z reguły powoduje przesunięcie maksimum emisji w kierunku niższej energii w szeregu *terpy* > *dtpy* > *dppy*.



**Rysunek 86.** Emisja związków **Re2**, **Re8** i **Re11** w ciele stałym.

Porównanie widma emisji **Re1** w ciele stałym z widmami emisji związku modelowego  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  i terpirydynowych związków renu(I) z podstawnikami pirydynowymi (2-*py*, 3-*py* i 4-*py*) pozwala stwierdzić, że podobnie jak w przypadku emisji niskotemperaturowej, w rezultacie wprowadzenia podstawnika chinolinowego 2-*quin* następuje przesunięcie emisji **Re1** w kierunku wyższych energii w porównaniu z  $[\text{Re}(\text{CO})_3(2\text{-py-terpy})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3(3\text{-py-terpy})\text{Cl}]$  oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3(4\text{-py-terpy})\text{Cl}]$ . Względem natomiast związku modelowego, emisja **Re1** występuje przy nieznacznie niższych wartościach energii (Rysunek 87). Wyraźne różnice w położeniu maksimów emisji terpirydynowych związków renu(I) z podstawnikami pirydynowymi są natomiast efektem różnego upakowania cząsteczek związku koordynacyjnego w sieci krystalicznej w konsekwencji różnego położenia atomu azotu w podstawniku pirydynowym.

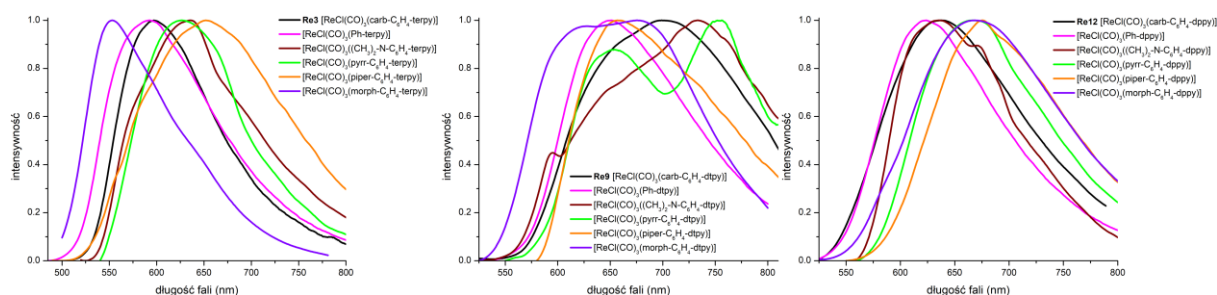


**Rysunek 87.** Porównanie emisji w ciele stałym związku **Re1** oraz związku z niepodstawioną *terpy*  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy-}\kappa^2\text{N})]$  i analogów z podstawnikami pirydynowymi (2-*py*, 3-*py* i 4-*py*).

Duży wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na widma emisji w ciele stałym obserwuje się również w grupie związków Re(I) zawierających ligandy triiminowe z N-donorowymi podstawnikami (Rysunek 88). Nie zauważa się tutaj systematycznych zmian, które można by skorelować tylko z właściwościami elektronowymi podstawnika czy rdzenia. Warto jednak

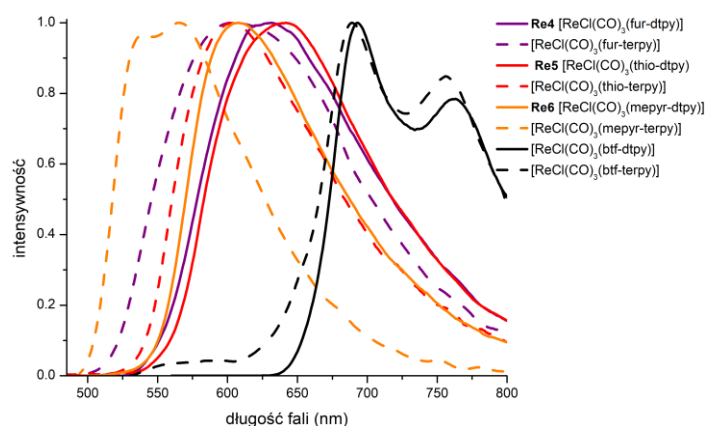


zwrócić uwagę na wyraźny wzrost czasów życia w przypadku związków zawierających podstawniki silnie N-donorowe w porównaniu do związków z ligandem podstawionym jedynie grupą fenylową. Rozpatrując serię analogów terpirydynowych, efektywny czas życia stanu wzbudzonego maleje w szeregu:  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{morph-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  (5366 ns) >  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  (2279 ns) >  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3((\text{CH}_3)_2\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  (1350 ns) > **Re3** (333 ns) >  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{piper-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  (70 ns) >  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$  (52 ns). Biorąc natomiast pod uwagę rodzaj rdzenia liganda triiminowego zauważa się wyraźny spadek czasów życia związków zawierających pochodne *dtpy* i *dppy* względem odpowiednich terpirydynowych kompleksów renu(I).



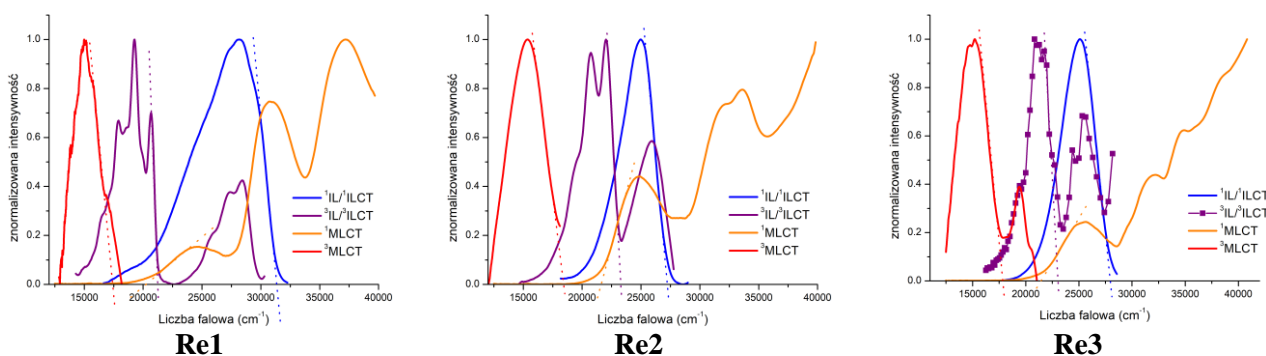
**Rysunek 88.** Porównanie emisji w cieple stałym badanych związków **Re3**, **Re9** i **Re12** oraz serii analogicznych związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy/dtpy/dppy})]$  z niepodstawionym pierścieniem fenylowym oraz z dodatkowymi grupami elektronodonorowymi:  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , *pyrr*, *piper* oraz *morph*.

W grupie związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(4'\text{-R-dtpy})]$  (Rysunek 89), analogicznie do ich widm niskotemperaturowych, zauważa się wyraźną różnicę w energii i kształcie pasma emisji w cieple stałym pomiędzy  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-dtpy})]$  a pozostałymi układami. Pasma emisji tych pierwszych nie zależy od rodzaju rdzenia liganda triiminowego (*terpy* czy *dtpy*), wykazuje wyraźną strukturę i jest znacząco przesunięte w kierunku dłuższych długości fal. Wskazuje to, że emisja  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-dtpy})]$  w cieple stałym również następuje ze stanu trypletowego całkowicie zlokalizowanego na podstawniku 2,2'-bitiofenylowym.



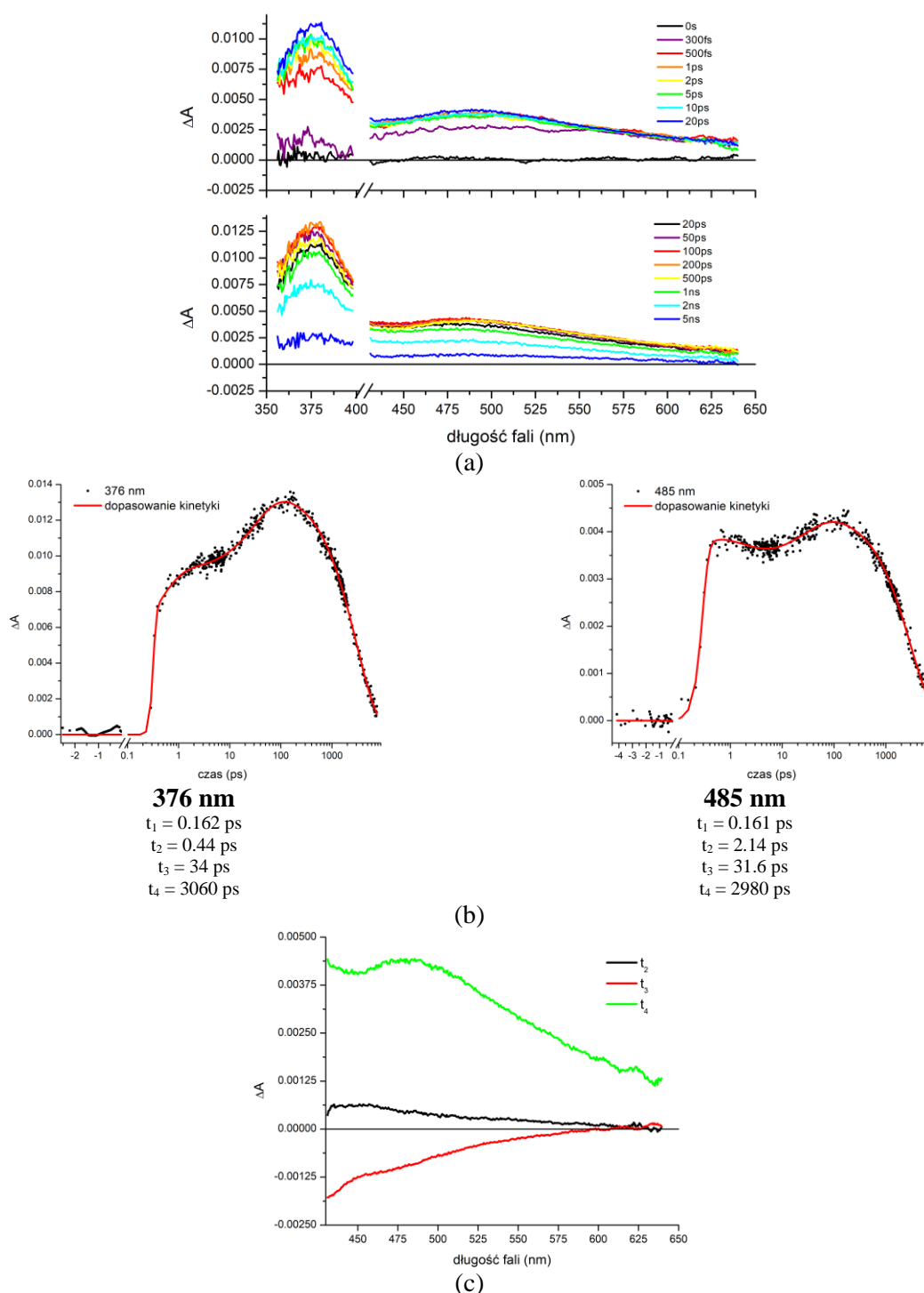
**Rysunek 89.** Porównanie emisji w cieple stałym badanych związków **Re4**, **Re5** i **Re6** ze związkami **Re(I)** z ligandami *4'-R-terpy* oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{btf-dtpy})]$ .

W oparciu o wyniki badań spektroskopowych dla związku modelowego  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  oraz terpirydynowych karbonylków renu(I) z ligandami *terpy* podstawionymi fenylem (Ph), 2-chinoliną (2-*quin*, **Re1**), etylokarbazolem (*etcarb*, **Re2**), fenylokarbazolem ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-carb}$ , **Re3**) i fenylopirolidyną ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-pyrr}$ ) zostały oszacowane energie stanów singletowych i trypletowych związków **Re1–Re3**. Energie stanów  $^1\text{MLCT}$  i  $^3\text{MLCT}$  wyznaczono odpowiednio w oparciu o widma absorpcyjne i emisyjne zarejestrowane w temperaturze pokojowej, w sposób schematycznie pokazany dla terpirydynowych związków **Re1–Re3** na Rysunku 90. Energie stanów  $^1\text{IL}/^1\text{ILCT}$  wyznaczono opierając się na widmach fluorescencji wolnych ligandów w temperaturze pokojowej. W celu natomiast oszacowania energii stanów  $^3\text{IL}/^3\text{ILCT}$  została zarejestrowana fosforescencja wolnych ligandów poprzez pomiar widma czasowo-rozdzielczej spektroskopii emisyjnej (ang. *Time Resolved Emission Spectroscopy*, TRES) liganda w niskiej temperaturze 77 K lub wykorzystując sensybilizację fosforescencji liganda w 77 K poprzez dodatek 10% roztworu jodku etylu.



**Rysunek 90.** Wyznaczanie poziomów energetycznych związków **Re1–Re3** na podstawie widm absorpcji i emisji. **Czerwony:** emisja w chloroformie w temperaturze pokojowej; **fioletowy:** fosforescencja analogicznych ligandów w temperaturze ciekłego azotu uzyskane przez sensybilizację za pomocą jodku etylu lub przez wykonanie pomiaru widma TRES; **niebieski:** emisja analogicznych ligandów w temperaturze pokojowej w chloroformie; **pomarańczowy:** absorpcja **Re1–Re3** w temperaturze pokojowej w chloroformie. Przerywane linie wyznaczają oszacowanie wartości energii.

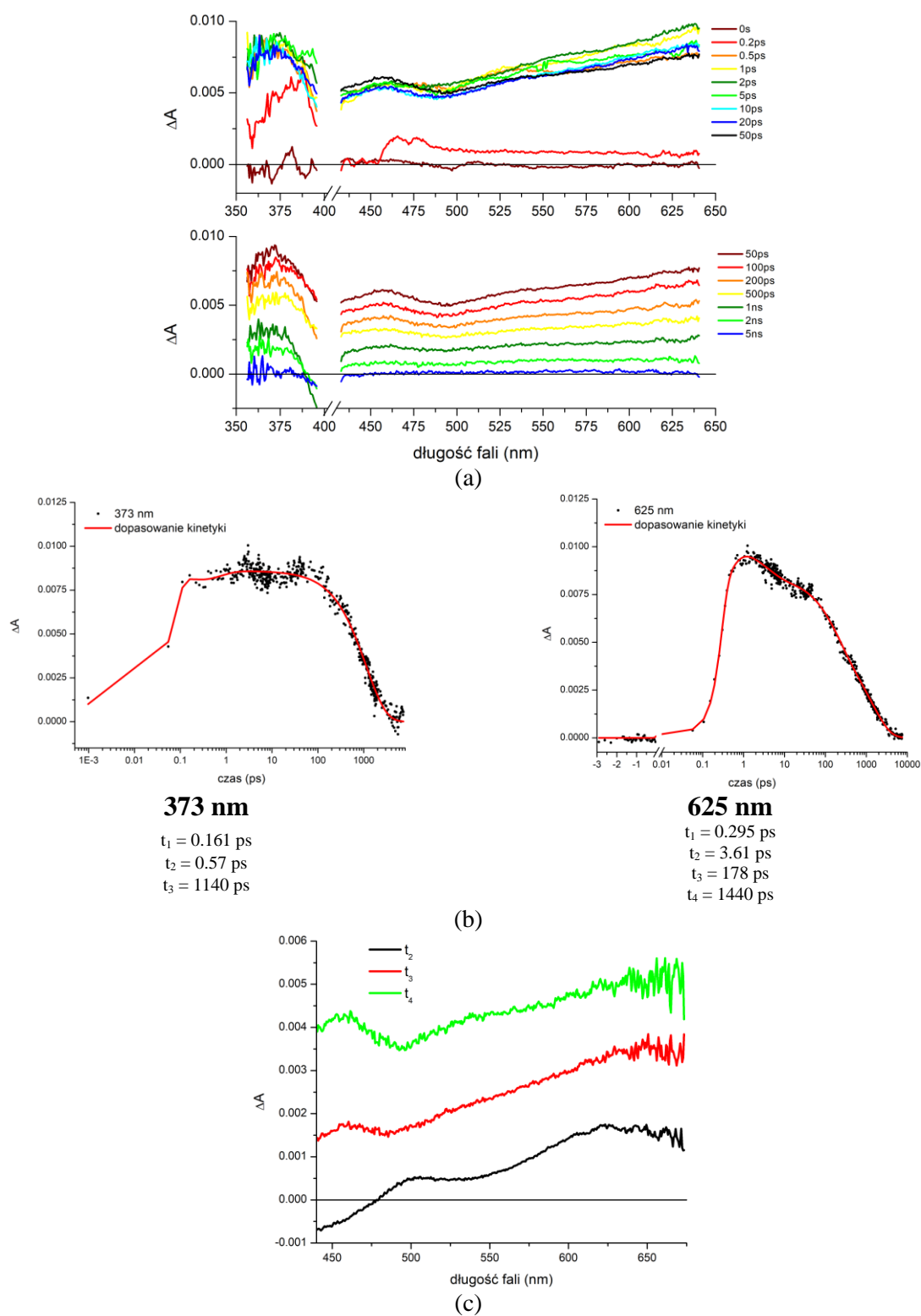
Dokładny opis procesów fotofizycznych w tych związkach, zachodzących w rezultacie ich wzbudzenia wiązką promieniowania o określonej długości fali, był możliwy dzięki rejestracji i szczegółowej analizie widm absorpcji przejściowej dla **Re1**, **Re2** i **Re3** w porównaniu do modelowych związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$ , jak również porównaniu z bipirydynowym analogiem  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ , opisanym w literaturze przez grupę prof. Chergui.<sup>342,343</sup> Pomiary widm absorpcji przejściowej w reżimie femtosekundowym przeprowadzono w chloroformie, wzbudzając próbki długością fali 420 nm oraz rejestrując widma w zakresie 350–650 nm (Rysunek 91).



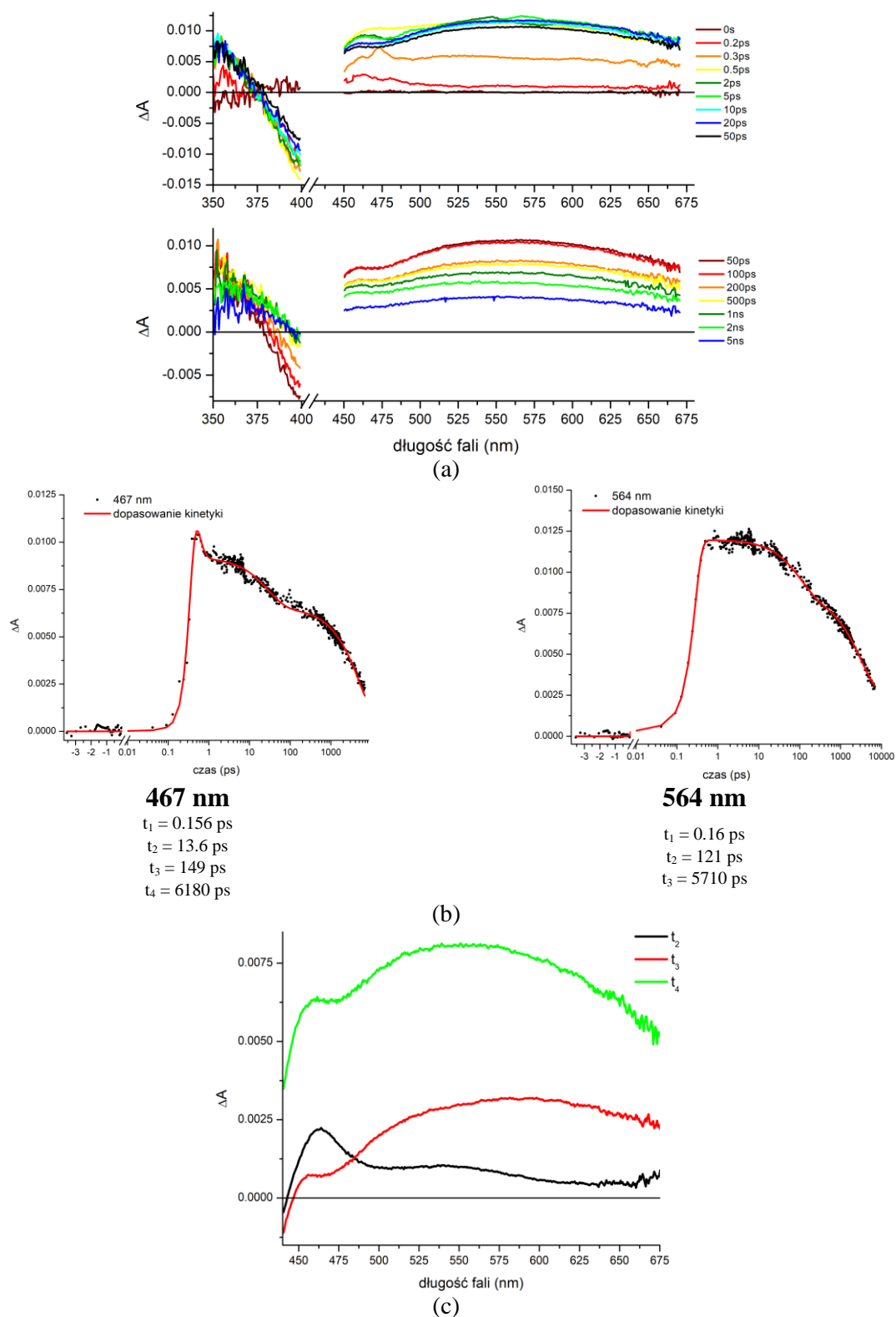
**Rysunek 91.** Widmo absorpcji przejściowej (a), analiza kinetyki widma w dwóch maksimach (376 i 485 nm) (b) i DAS (c) związku  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$ . Pomiary przeprowadzano w chloroformie,  $\lambda_{\text{pompująca}} = 420$  nm.

W widmie absorpcji przejściowej  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  obserwuje się dwa pasma absorpcji stanów wzbudzonych (ang. *Excited-State Absorption*, ESA) z maksimami 376 i 485 nm. Analogicznie do opisanego w literaturze  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ , dla którego pasma ESA występują przy 373 nm i  $\sim 500$  nm, pasma w widmie absorpcji przejściowej  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  przypisano przejściom w obrębie utworzonego anionorodnika

terpirydynylowego  $terpy^{\bullet-}$  (~376 nm) i przejściom typu LMCT ( $Cl/L^{\bullet-} \rightarrow Re$ ) (~485 nm).<sup>343,344</sup> Zatem, podobnie jak w przypadku  $[ReCl(CO)_3(bpy)]$ , po wzbudzeniu długością fali odpowiadającą najniżej energetycznemu pasmu MLLCT i zajściu szybkich procesów relaksacyjnych można założyć, że następuje przejście międzysystemowe (ang. *Inter-system crossing*, ISC) z wytworzeniem dwóch stanów: zlokalizowanego na diiminowym fragmencie liganda stanu  $^3IL$  oraz przejście typu  $^3MLLCT \{ReCl(CO)_3\} \rightarrow terpy$ . Analiza kinetyk wykonana w obydwu maksimach pasm absorpcji przejściowej dla  $[ReCl(CO)_3(terpy)]$  (376 i 485 nm) (Rysunek 91) oraz z użyciem analizy globalnej i otrzymanych dla niej widm DAS (ang. *Decay-Associated Spectra*) wykazała, że najdłuższa składowa czasu zaniku pasma wynosi około 3 ns. Wartość ta dobrze koreluje z czasem zaniku luminescencji dla  $[ReCl(CO)_3(terpy)]$  w chloroformie wyznaczonym techniką TCSPC (3,0 ns)<sup>345</sup>, wskazując że stan emisyjny odpowiada temu obserwowanemu w widmach absorpcji przejściowej. Zatem, najniższy wzbudzony stan związku  $[ReCl(CO)_3(terpy)]$  ma charakter  $^3MLCT$  z niewielką domieszką  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Czas zaniku stanu trypletowego ~3 ns jest wyjątkowo krótkim czasem jak na przyporządkowanie go przejściom ze stanów trypletowych (fosforescencji), jednakże nie jest to sytuacja niespotykana wśród związków  $renu(I)$ . Przykładem są karbonyłowe kompleksy  $Re(I)$  z ligandami 4'-(4-R-fenilo)-2,2':6',2''-terpirydynowymi, otrzymane przez prof. Fernández-Terán, dla których techniką czasowo-zależnej spektroskopii w podczerwieni (ang. *Time-Resolved Infrared Spectroscopy*, TRIR) potwierdzono fosforescencję o czasach zaniku rzędu 0,58–2,3 ns.<sup>336</sup> Dużo krótszy czas zaniku emisji  $[ReCl(CO)_3(terpy)]$  (3 ns) w porównaniu do  $[ReCl(CO)_3(bpy)]$  (51 ns w chloroformie<sup>343</sup>) jest natomiast związany z obecnością nieskoordynowanego pierścienia pirydynowego liganda, który zmniejsza sztywność molekuly. Powoduje to wzrost drgań termicznych sprzyjających nieemisyjnej dyssypacji energii.

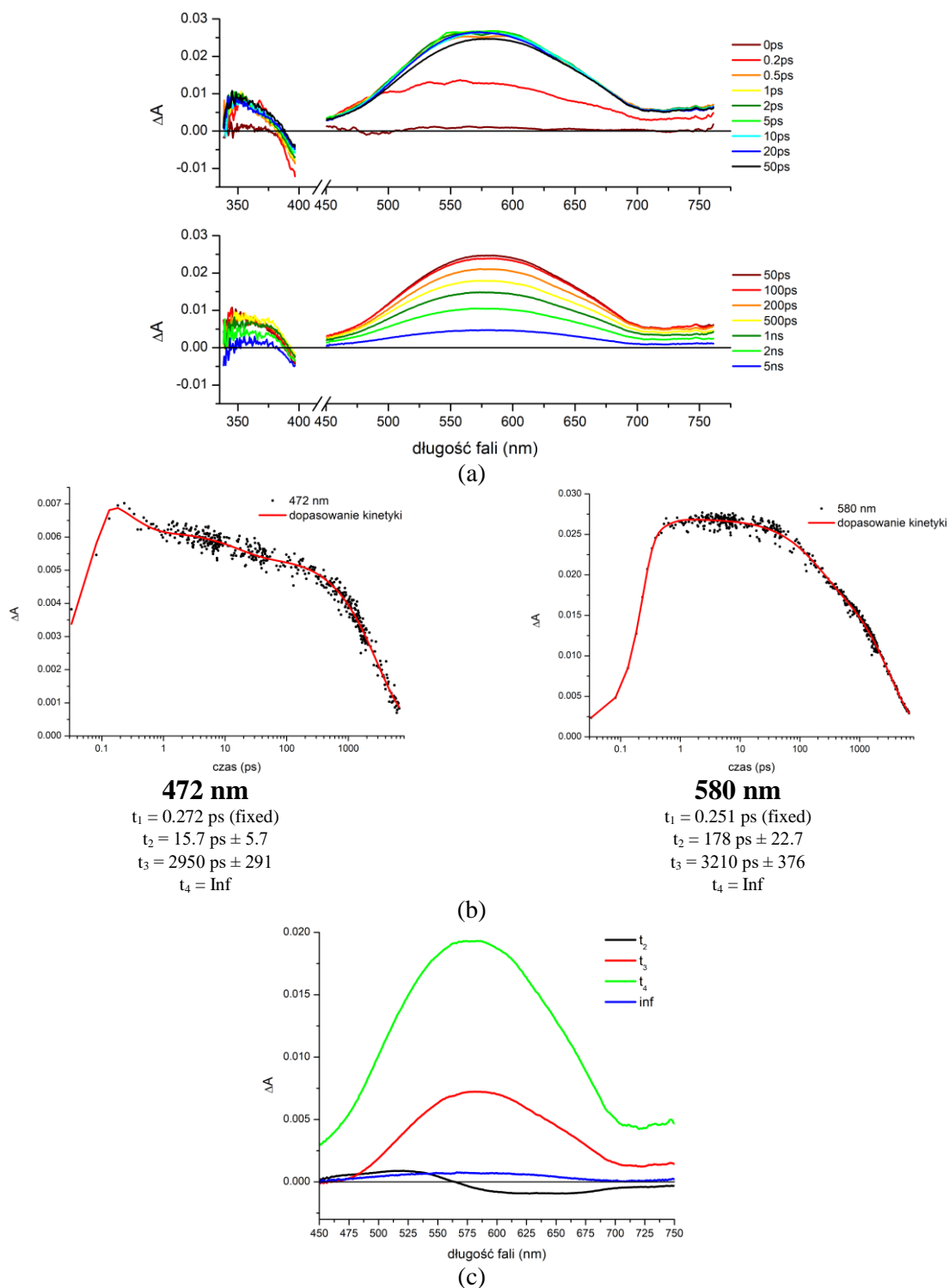


**Rysunek 92.** Widmo absorpcji przejściowej (a), analiza kinetyki widma w dwóch maksimach (373 i 625 nm) (b) oraz DAS (c) związku **Re1**. Pomiary przeprowadzano w chloroformie,  $\lambda_{\text{pompująca}} = 420$  nm.



**Rysunek 93.** Widmo absorpcji przejściowej (a), analiza kinetyki widma w dwóch maksimach (376 i 625 nm) (b) oraz DAS związku **Re2** (c). Pomiary przeprowadzano w chloroformie,  $\lambda_{\text{pompująca}} = 420$  nm.





**Rysunek 94.** Widmo absorpcji przejściowej (a), analiza kinetyki w dwóch długościach fali (472 i 580 nm) (b) i DAS związku **Re3** (c). Pomiary przeprowadzono w chloroformie,  $\lambda_{\text{pompująca}} = 420 \text{ nm}$ .

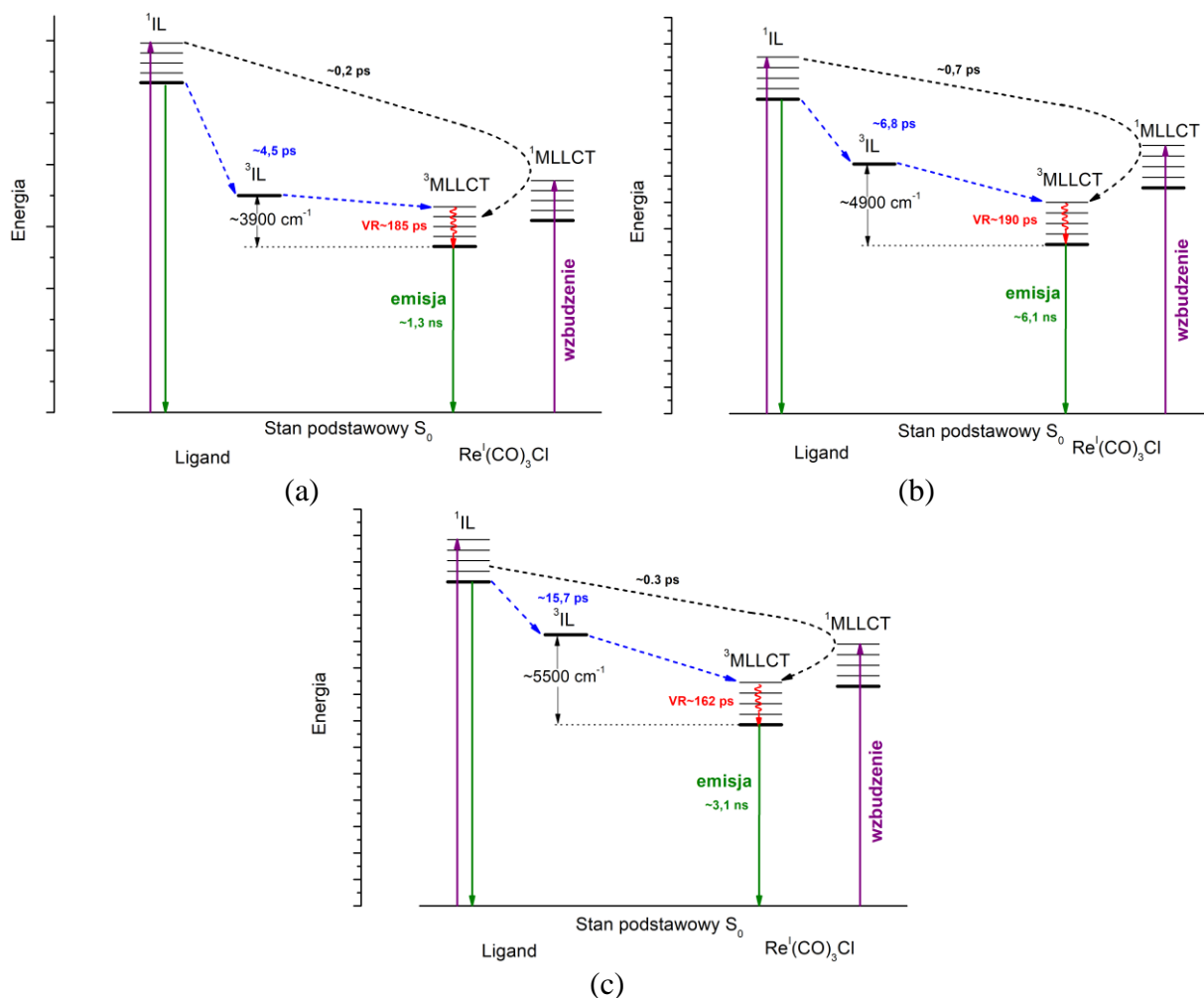
Analiza kinetyk wykonana w maksimach pasm absorpcji przejściowej dla związków **Re1–Re3** oraz z użyciem analizy globalnej i otrzymanych dla niej widm DAS (ang. *Decay-Associated Spectra*) również wykazała, że najdłuższa składowa czasu zaniku pasm dobrze koreluje z czasami zaniku emisji **Re1–Re3** w chloroformie zarejestrowanymi techniką TCSPC (**Re1**:  $\sim 1,4 \text{ ns}$ ; **Re2**:  $\sim 6,3 \text{ ns}$ ; **Re3**:  $\sim 3,2 \text{ ns}$ ), potwierdzając, że stan emisyjny

odpowiada temu obserwowanemu w widmach absorpcji przejściowej i ma również charakter  $^3\text{MLLCT}$  (Rysunki 92-94 i Tabela 30). Pasma ESA w widmach absorpcji przejściowej związków **Re1–Re3** przypisać można w analogiczny sposób do  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$ . Zatem, pasma w zakresie UV odpowiadają przejściom w obrębie utworzonego anionorodnika  $\text{terpy}^{\bullet-}$ , natomiast pasma w zakresie Vis – przejściom LMCT. Przesunięcie oraz poszerzenie pasm ESA związków **Re1–Re3** w porównaniu z  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  jest wynikiem wprowadzenia dodatkowych heteroaromatycznych podstawników (powodujących zwiększenie  $\pi$ -koniugacji związku) oraz właściwościami elektronodonorowymi podstawnika. W porównaniu do  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$  (3,0 ns) związek **Re1** wykazuje nieznacznie krótszy czas życia stanu wzbudzonego, podczas gdy podstawniki karbazolowe prowadzą do wydłużenia czasu życia stanu wzbudzonego **Re2** i **Re3**.

**Tabela 30.** Wyniki analiz kinetycznych dla **Re1–Re3** oraz  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  otrzymanych na podstawie analizy globalnej i widm DAS oraz porównanie czasów zaniku fotoluminescencji otrzymanej metodą TCSPC. Pomiary prowadzono w roztworach chloroformu,  $\lambda_{\text{pompująca}} = 420 \text{ nm}$ .

Związek	Składowe czasów zaniku (ps) wyznaczone na podstawie widm absorpcji przejściowej i DAS	maksimum / czas zaniku emisji wyznaczone na podstawie widm stacjonarnych oraz metodą TCSPC
<b>Re1</b>	$t_1 = 0,18; t_2 = 4,57; t_3 = 185,52; t_4 = 1291$	668 nm / 1,41 ns (62,3%); 6,92 ns (37,6%)
<b>Re2</b>	$t_1 = 0,66; t_2 = 6,81; t_3 = 191,19; t_4 = 6179$	652 nm / 6,27 ns
<b>Re3</b>	$t_1 = 0,26; t_2 = 15,7; t_3 = 162; t_4 = 3126; t_5 = \text{Inf}$	657 nm / 3,17 ns (73,2%); 7,66 ns (26,8%)
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{terpy})]$	$t_1 = 0,62; t_2 = 5,97; t_3 = 26,74; t_4 = 3213$	638 nm / 29,1 ns (6,1%); 3,0 ns (93,9%) <sup>345</sup>
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$	$t_1 = 0,19; t_2 = 84,65; t_3 = 3862; t_4 = \text{Inf}$	667 nm / 3,27 (71,0%); 28,45 (29,0%) <sup>330</sup>
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$	$t_1 = 0,15; t_2 = 5,54; t_3 = 164,1; t_4 = 20\,000$	507, 617 nm / 3,04 (20,6%); 49,78 (79,4%) <sup>330</sup>

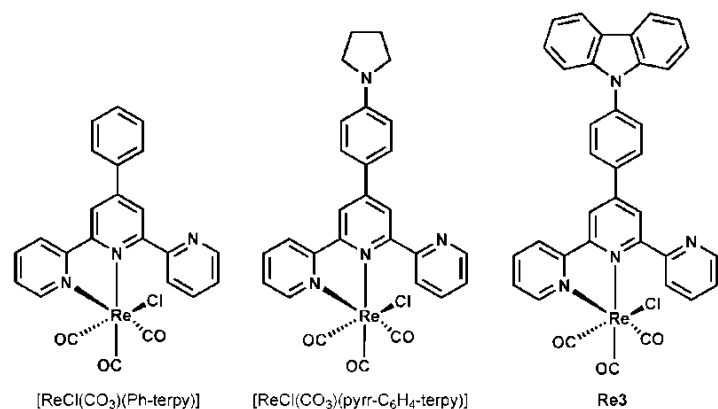
W oparciu o uzyskane wyniki badań spektroskopowych zaproponowano następujące diagramy poziomów energetycznych (Rysunek 95). Czasy życia poszczególnym stanom przypisano opierając się na wynikach analiz kinetycznych dla femtosekundowych widm absorpcji przejściowej oraz wspomagając się danymi literaturowymi dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ .<sup>342,346</sup>



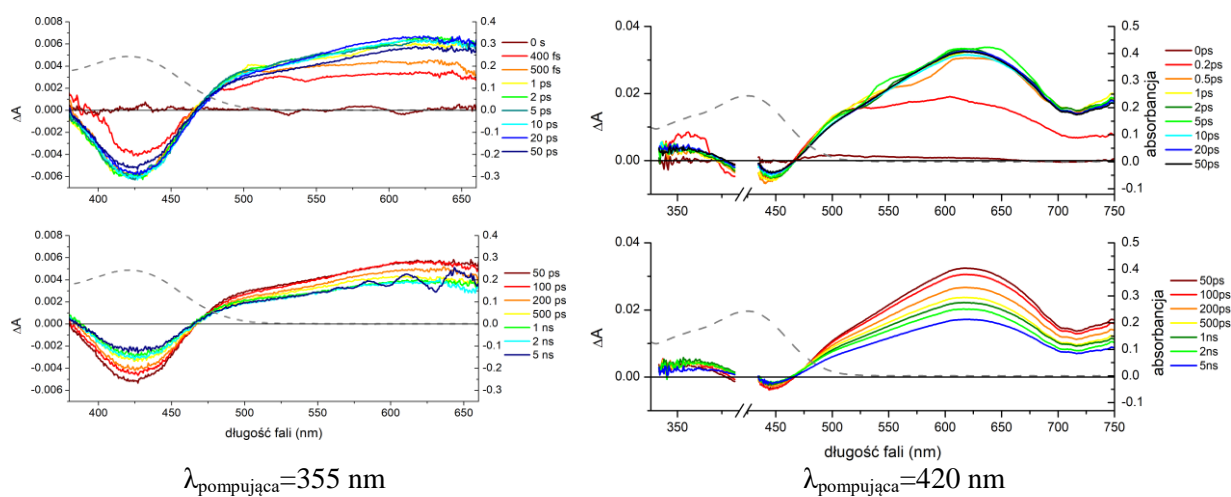
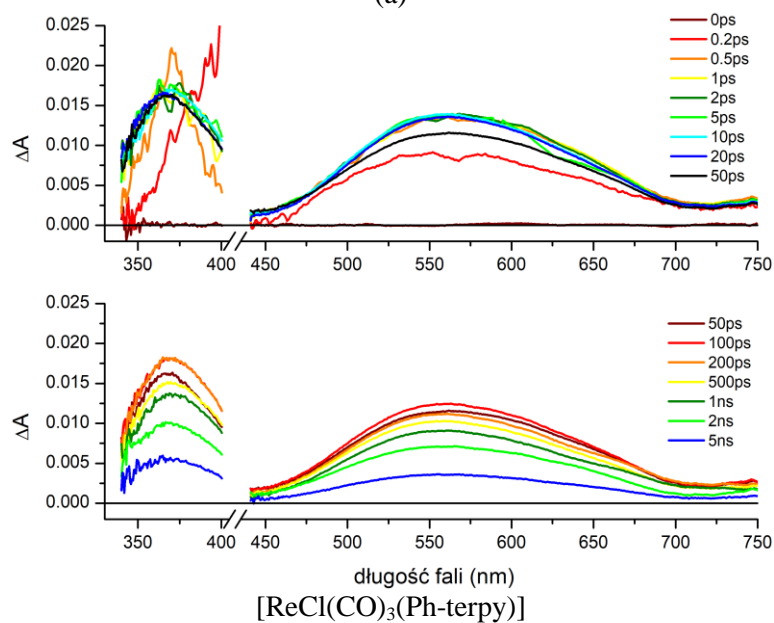
**Rysunek 95.** Diagramy najważniejszych poziomów energetycznych w związkach **Re1–Re3** wraz z możliwymi przejściami energetycznymi między stanami.

Analiza danych pozwala stwierdzić, że w szeregu **Re3** > **Re2** > **Re1** następuje zmniejszanie przerwy energetycznej  $\Delta E$  pomiędzy trypletowymi stanami  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{IL}$ , ale wartości czasów życia jednoznacznie wskazują, że nie jest osiągany pomiędzy nimi stan równowagi termicznej. We wszystkich tych związkach najniższy wzbudzony stan ma charakter  $^3\text{MLCT}$  z domieszką  $\pi \rightarrow \pi^*$ , co oznaczamy w zapisie jako  $^3\text{MLLCT}$ .

Widma absorpcji przejściowej w reżimie femtosekundowym przeprowadzono także dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$  i porównano je z wynikami dla **Re3** (Rysunek 96). Biorąc pod uwagę wyraźne batochromowe przesunięcie pasma emisji dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  w porównaniu z **Re3**, można było oczekiwać zwiększonego udziału charakteru  $^3\text{IL}$  w najniższym stanie wzbudzonym  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$ .



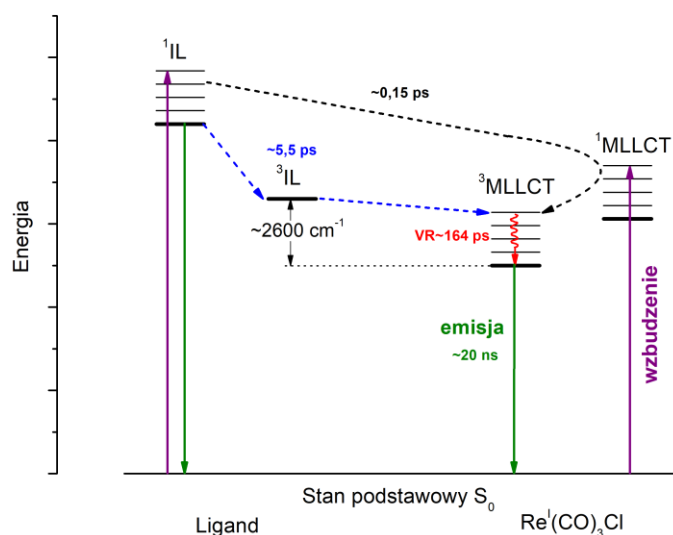
(a)



(b)

**Rysunek 96.** Wzory związków  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$ ,  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  i **Re3** (a) oraz widma absorpcji przejściowej dla  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$  i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  (b). Na widmie  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  przerywaną linią przedstawiono widmo absorpcji UV-Vis związku. Pomiary prowadzono w chloroformie,  $\lambda_{\text{pompująca}} = 420$  oraz  $355 \text{ nm}$ .

Widma femtosekundowej absorpcji przejściowej dla **Re3** i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$  (Rysunek 96, Tabela 30) wykazują duże podobieństwo, zarówno pod względem kształtu pasm absorpcyjnych, jak i wartości czasu życia  $\tau$ . Dodatkowa składowa (15,7 ps) obserwowana dla **Re3**, a nie występująca w przypadku  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$ , związana jest najprawdopodobniej z udziałem dodatkowego stanu  $^3\text{ILCT}$  w **Re3** (zawierającego elektronodonorowy podstawnik karbazolowy). Zastąpienie natomiast podstawnika karbazolowego grupą pirolidynową prowadzi do wyraźnych zmian w widmie absorpcji przejściowej (Rysunek 96). W widmie związku  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$  pojawia się pasmo odpowiadające wybieleniu stanu podstawowego (ang. *Ground State Bleaching*, GSB), pokrywające się z pasmem absorpcji związku w widmie UV-Vis, natomiast pasmo ESA jest bardzo szerokie i przesunięte batochromowo w porównaniu do pasma w **Re3** i  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph-terpy})]$ . Występuje w zakresie powyżej 500 nm. W porównaniu z **Re3** obserwuje się znaczne wydłużenie najdłuższej składowej czasu zaniku (20 ns) w  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$ . Wskazuje to na bardziej efektywne mieszanie się stanów trypletowych  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{IL}$ . Najprawdopodobniej jednak nawet i w tym układzie nie dochodzi jeszcze do ustalenia się stanu równowagi pomiędzy  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{IL}$ . Różnica energii pomiędzy stanami trypletowymi wynosi około  $2600\text{ cm}^{-1}$ , jest zdecydowanie niższa niż dla **Re3** (Rysunek 97). Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań wprowadzanie silnie elektronodonorowych podstawników do tego typu związków wydaje się być bardzo korzystne, prowadząc do wyraźnego wzrostu czasów życia stanów wzbudzonych.



**Rysunek 97.** Postulowany diagram poziomów energetycznych w  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{pyrr-C}_6\text{H}_4\text{-terpy})]$ .

Wszystkie spośród badanych związków koordynacyjnych  $\text{Re}(\text{I})$  wykazywały emisję w cieple stałym o wyższej wydajności kwantowej niż w przypadku emisji w roztworze, pomiędzy 3,2% dla **Re5** do 15,4% dla **Re3**. Z tego względu przeprowadzono badania nad

wpływem struktury otrzymanych karbonylków *terpy*(I) na ich zdolność do elektroluminescencji. W pierwszym etapie oszacowano położenie poziomów energetycznych wykorzystując wyniki badań elektrochemicznych związków **Re1–Re12**. W tym celu wyznaczono wartości powinowactwa elektronowego (ang. *electron affinity*, EA) i potencjału jonizacji (ang. *ionization potential*, IP) odpowiednio z zależności  $EA = -5,1 - E_{red(onset)}$ ,  $IP = -5,1 - E_{utl(onset)}$ , gdzie  $E_{red(onset)}$  oraz  $E_{utl(onset)}$  są wartościami potencjału odpowiadającego początkowi narastania pierwszego piku redukcji oraz pierwszego piku utlenienia. Jak wykazali autorzy publikacji<sup>347</sup> można przyjąć, że wyznaczone wartości IP i EA odpowiadają w przybliżeniu energiom poziomów HOMO i LUMO. Wyniki otrzymane na podstawie cyklicznej voltamperometrii przedstawiono w Tabeli 31.

**Tabela 31.** Potencjały utleniania i redukcji związków **Re1–Re12** i obliczone na ich podstawie IP i EA uzyskane przy pomocy cyklicznej voltamperometrii oraz wartości przerwy energetycznej  $E_g$ .

Związek	$E_{red(onset)}$	$E_{utl(onset)}$	EA	IP	$E_g$	$E_g^{opt}$
	[V]	[V]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]
<b>Re1<sup>a</sup></b>	-1,65	0,57	-3,45	-5,67	2,22	1,87
<b>Re2<sup>b</sup></b>	-1,73	0,65	-3,37	-5,75	2,38	1,96
<b>Re3<sup>a</sup></b>	-1,65	0,59	-3,45	-5,69	2,24	1,91
<b>Re4<sup>a</sup></b>	-1,54	0,78	-3,56	-5,88	2,45	1,72
<b>Re5<sup>a</sup></b>	-1,49	0,82	-3,61	-5,92	2,31	1,67
<b>Re6<sup>a</sup></b>	-1,64	0,81	-3,46	-5,91	2,45	1,73
<b>Re7<sup>a</sup></b>	-1,51	0,66	-3,59	-5,76	2,17	1,61
<b>Re8<sup>b</sup></b>	-1,53	0,77	-3,57	-5,87	2,30	1,73
<b>Re9<sup>a</sup></b>	-1,59	0,66	-3,51	-5,76	2,25	1,69
<b>Re10<sup>a</sup></b>	-1,36	0,77	-3,74	-5,87	2,13	1,68
<b>Re11<sup>b</sup></b>	-1,38	0,78	-3,72	-5,88	2,16	1,72
<b>Re12<sup>a</sup></b>	-1,32	0,55	-3,78	-5,65	1,87	1,69

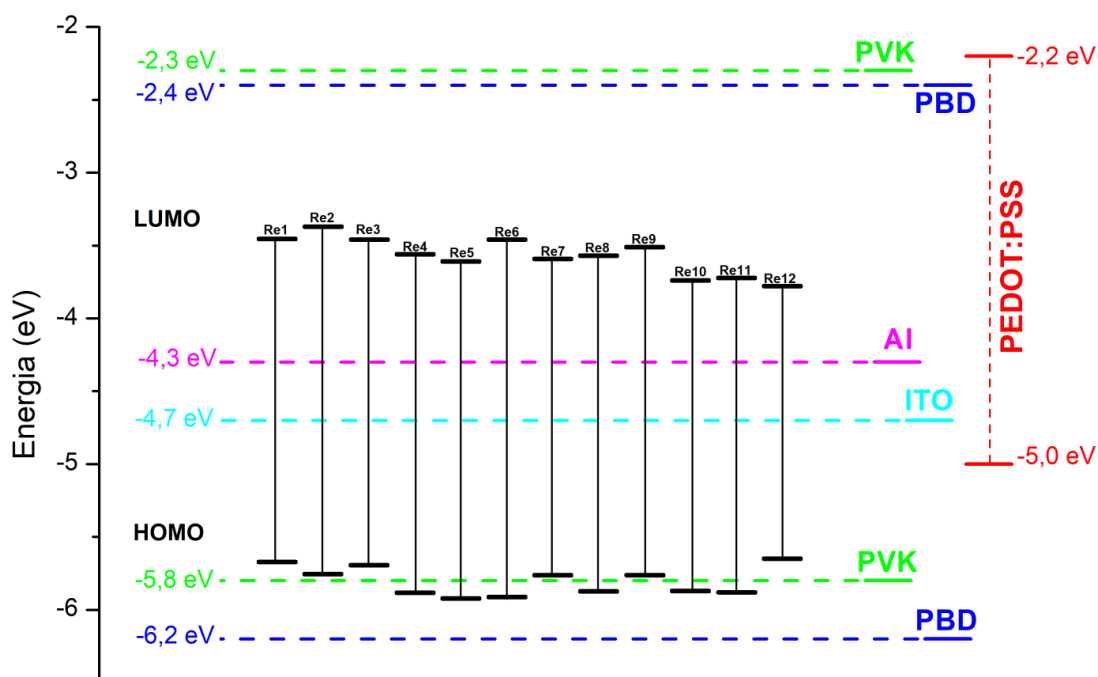
$EA = -5,1 - E_{red(onset)}$ ,  $IP = -5,1 - E_{utl(onset)}$ ,  $E_g = E_{utl(onset)} - E_{red(onset)}$ ,  $E_g^{opt} = 1241/\lambda_{em}$

<sup>a</sup> stężenie związków  $10^{-3}$  M, CH<sub>3</sub>CN, elektroda Pt; <sup>b</sup> stężenie związków  $10^{-3}$  M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, elektroda GC.

Wartości potencjału redukcji  $E_{red}$  jak i powinowactwa elektronowego EA na ogół maleją wraz ze zmianą rdzenia triiminowego w szeregu *terpy* < *dtpy* < *dppy*, z najwyższą wartością powinowactwa elektronowego obliczoną dla **Re2** (-3,37 eV) i najniższą dla **Re12** (-3,78 eV). Spowodowane jest to wzrostem właściwości elektronoakceptorowych rdzeni *terpy*, *dtpy* i *dppy* w tej samej kolejności. W przypadku natomiast potencjału jonizacji najwyższą wartość posiada **Re12** (-5,65 eV) a najniższą **Re5** (-5,92 eV). Wartości IP wydają się być bardziej zależne od typu podstawnika R niż od rdzenia liganda triiminowego. Obliczone z pomiarów elektrochemicznych wartości przerwy energetycznej  $E_g$  są niższe niż te otrzymane na podstawie badań luminescencyjnych, niemniej jednak zachowują generalny trend. Wszystkie badane związki **Re1–Re12** wykazują jednak niską przerwę energetyczną ( $E_g$ ), co jest korzystne z punktu widzenia zastosowań w technologiach optoelektronicznych. Również

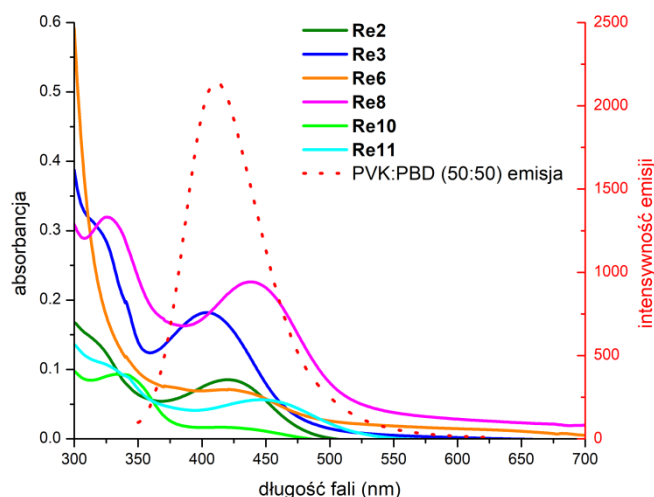


poziomy energetyczne HOMO i LUMO otrzymanych związków są dopasowane do energii granicznych orbitali molekularnych oraz pracy wyjścia pozostałych elementów urządzenia i elektrod<sup>348</sup> (Rysunek 98).



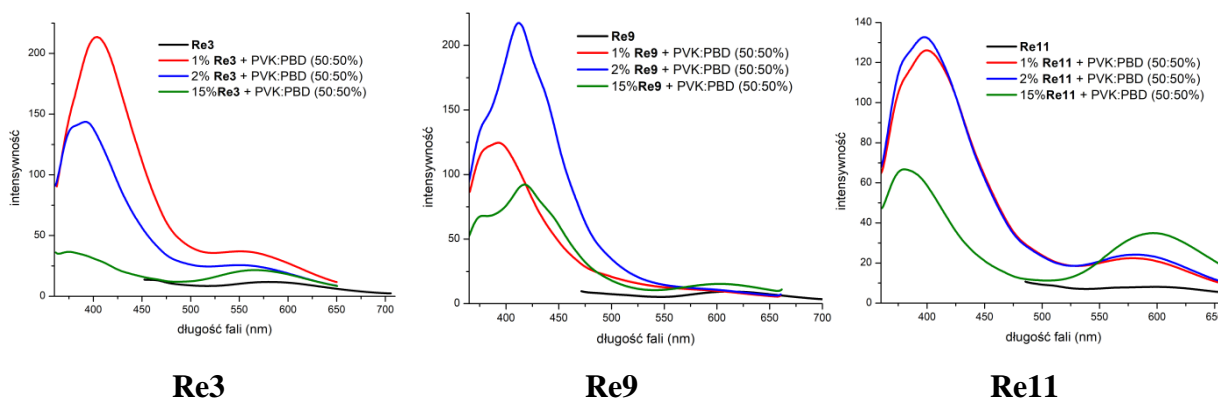
**Rysunek 98.** Porównanie poziomów orbitali HOMO i LUMO badanych związków Re(I) z elementami diody elektroluminescencyjnej: ITO, Al, PVK, PBD oraz PEDOT:PSS.

W kolejnym etapie badań sprawdzano, czy rozpuszczalność związków **Re1-Re12** w chloroformie jest wystarczająca do wytworzenia cienkiej warstwy filmu naniesionego na płytkę szklaną metodą powlekania obrotowego. Oprócz **Re4** i **Re5**, wszystkie związki wytworzyły jednolitą warstwę na podłożu szklanym. Porównanie nakładania się widm absorpcji otrzymanych cienkich warstw z widmem emisji matrycy poli(N-winylokarbazolu) PVK (50%) i 2-*tert*-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazolu PBD (50%) wykazało, że oczekiwać można dla badanych związków częściowego lub całkowitego transferu energii poprzez mechanizm Förstera (Rysunek 99). W związku z tym **Re1-3** i **Re6-12** dodatkowo naniesono w postaci 1-, 2- lub 15-procentowych blend z mieszaniną PVK:PBD (50:50% wag.).



**Rysunek 99.** Porównanie widma absorpcji w cienkiej warstwie przykładowych spośród badanych związków Re(I) (linie ciągłe) oraz widmo emisji matrycy PVK:PBD (50:50% wag.) (linia przerywana).

Widma fotoluminescencji otrzymanych cienkich warstw oraz blend na podłożu szklanym charakteryzowały się hipsochromowo przesuniętymi maksimami emisji w porównaniu do widm emisji związków w ciele stałym. W większości przypadków wspomniany wyżej transfer energii w przypadku blend w matrycy PVK:PBD był niekompletny i oprócz pasma pochodzącego od badanego związku obserwowane były dodatkowo wyżej energetyczne pasma emisji pochodzące od matrycy polimerowej (około 410 nm, Rysunek 100).



**Rysunek 100.** Widma fotoluminescencji **Re3**, **Re9** i **Re11** naniesionych na podłoże szklane w formie cienkiej warstwy oraz jako blendu w matrycach polimerów PVK:PBD (50:50% wag.).

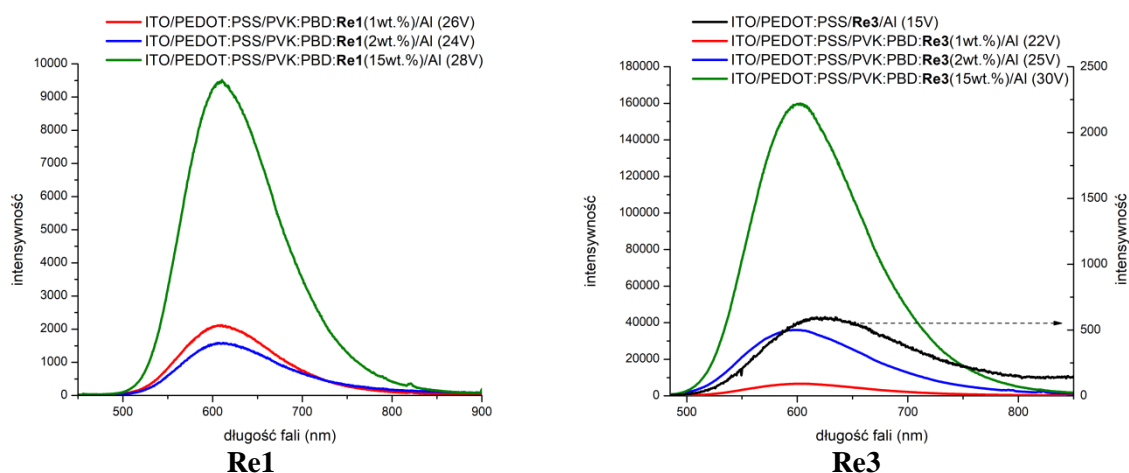
Skonstruowano diody elektroluminescencyjne o dwóch typach struktury (Tabela 32): z badanymi związkami Re(I) w postaci czystej jako warstwa aktywna (ITO/PEDOT:PSS/związek/Al) oraz urządzenia typu gość–gospodarz w których związki Re(I) zdyspergowane były jako 1-, 2- lub 15-% dodatek do matrycy PVK:PBD (ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek/Al).

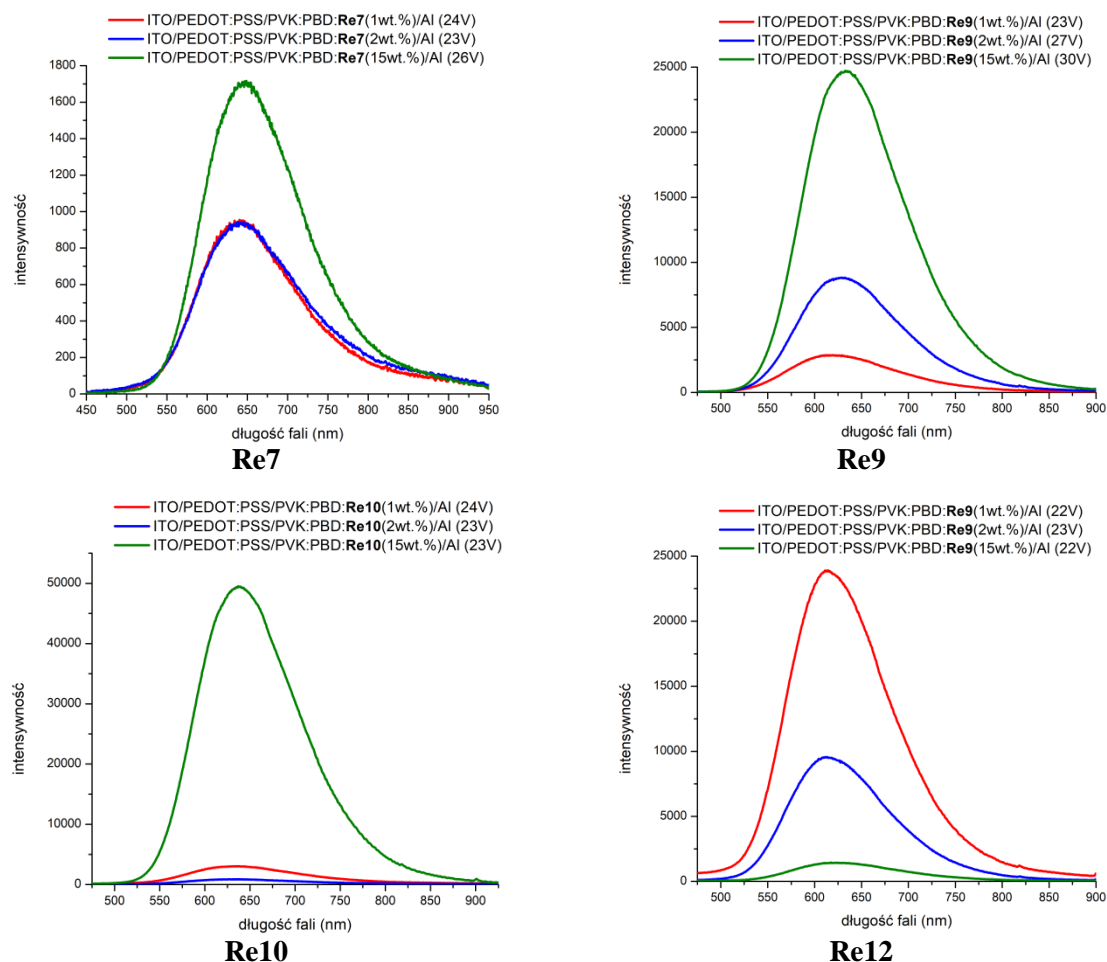
**Tabela 32.** Elektroluminescencja badanych urządzeń OLED.

Związek	czysty związek		matryca PVK :PBD (50:50%) z dodatkiem związku:					
	$\lambda_{EL}$ (nm)	maksymalna intensywność	$\lambda_{EL}$ (nm)	maksymalna intensywność	$\lambda_{EL}$ (nm)	maksymalna intensywność	$\lambda_{EL}$ (nm)	maksymalna intensywność
<b>Re1</b>	—	—	610	2 100	610	1 500	610	9 500
<b>Re2</b>	—	—	590	32 800	580	194 500	588	26 800
<b>Re3</b>	625	600	600	6 600	600	36 000	600	159 800
<b>Re6</b>	644	—	n/a	n/a	633	—	628	32 300
<b>Re7</b>	—	—	640	950	640	930	640	1 700
<b>Re8</b>	641	5 400	n/a	n/a	619	50 000	621	59 900
<b>Re9</b>	—	—	615	2 800	630	8 800	630	24 600
<b>Re10</b>	—	—	635	3 000	630	870	640	49 400
<b>Re11</b>	—	—	620	1 500	615	19 400	615	25 600
<b>Re12</b>	—	—	615	23 800	610	9 500	620	1 400

— nie zaobserwowano elektroluminescencji diody; n/a – dioda tego typu nie została wykonana

Otrzymane diody wykazywały elektroluminescencję w zakresie 580–644 nm, odpowiadającemu światłu barwy pomarańczowej bądź czerwonej. Urządzenia oparte na czystym związku wykazujące elektroluminescencję otrzymano tylko w przypadku **Re3**, **Re6** i **Re8**, natomiast w połączeniu z matrycą polimerową PVK:PBD elektroluminescencję wykazywała zdecydowana większość związków. Diody wytworzone w oparciu o matrycę PVK:PBD z dodatkiem związku Re(I) wykazywały większą intensywność pasma elektroluminescencji, a maksimum pasma było przesunięte w kierunku wyższej energii (*blue-shift*) (Tabela 32). W porównaniu natomiast do fotoluminescencji otrzymanych uprzednio warstw na podłożu szklanym, elektroluminescencja analogicznych diod była przesunięta batochromowo (*red-shift*). Przykładowe widma elektroluminescencji badanych diod przedstawia Rysunek 101.





**Rysunek 101.** Widma elektroluminescencji wybranych diod o różnej zawartości badanych związków renu(I) w warstwie aktywnej.

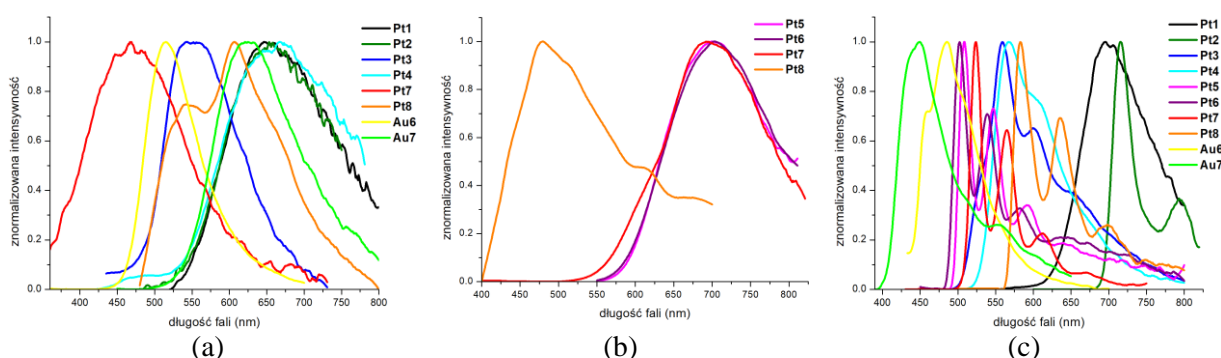
W większości otrzymanych diod opartych na blendzie związku Re(I) z matrycą PVK:PBD, im był wyższy dodatek karbonyłowego związku renu(I) do warstwy aktywnej, tym była wyższa intensywność. Wyjątek stanowiły **Re2** oraz **Re12**, gdzie odpowiednio 2% i 1% dyspersji związku w matrycy polimerowej powodował najintensywniejsze świecenie urządzeń. Rozważając wpływ rdzenia triiminowego na elektroluminescencję obserwuje się, że diody zawierające terpierydynowe związki Re(I) mają wyżej energetyczne maksima aniżeli diody ze związkami partymi na ligandach *dtpy* i *dppy*, podobnie jak to miało miejsce w przypadku widm fotoluminescencji. Zmiana podstawnika R przyłączonego do rdzenia liganda triiminowego wpływa natomiast w niewielkim stopniu na położenie, lecz głównie na intensywność obserwowanej elektroluminescencji. Podstawnik *etcarb* przyłączony bezpośrednio do rdzenia 2,2':6',2"-terpierydyny powodował w większości urządzeń wzrost intensywności elektroluminescencji, w porównaniu do podstawnika karbazolowego przyłączanego poprzez łącznik fenylenowy ( $C_6H_4$ -carb). Uwzględniając również wyniki badań dra Tomasza Klemensa<sup>141,330</sup>, stwierdzić można, że wprowadzenie silnie

N-donorowych podstawników do liganda triiminowego sprzyja wzrostowi intensywności elektroluminescencji karbonylków renu(I), co daje nadzieję na opracowanie na bazie kompleksów renu(I) bardziej wydajnych urządzeń.

Wśród otrzymanych związków platyny(II) i złota(III), tylko nieliczne wykazywały fotoluminescencję, głównie w ciele stałym oraz niskiej temperaturze. Wyniki otrzymanych badań luminescencyjnych znaleźć można w Tabeli 33, a pasma emisji związków Pt(II) i Au(III) w acetonitrylu (a), ciele stałym (b) oraz matrycy niskotemperaturowej 77 K ( $C_2H_5OH:CH_3OH$  1:4 v/v) (c) prezentuje Rysunek 102.

**Tabela 33.** Własności luminescencyjne otrzymanych kompleksów Pt(II) i Au(III).

Związek	medium	ekscytacja (nm)	emisja (nm)	Czas życia (ns)	$\chi^2$	$\Phi$ (%)
Pt1	acetonitryl	492	647	0,18 (97,7%); 2,71 (2,3%)	1,130	7,34
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	506	697	6 000 (5,4%); 17 620 (94,6%)	1,062	—
Pt2	acetonitryl	475	650	0,17	0,985	0,53
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	498	716, 794	8 860 (9,9%); 20 730 (90,1%)	1,048	—
Pt3	acetonitryl	374	550	28,11 (71,4%); 0,22 (28,6%)	0,900	4,27
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	322, 404	538, 581, 630	59 980 (54,2%); 28 820 (45,8%)	1,112	—
Pt4	acetonitryl	339	664	119,39 (86,1%); 4,45 (13,9%)	0,955	5,94
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	318, 409	546, 578	63 654 (60,9%); 131 295 (39,2%)	1,217	—
Pt5	ciało stałe	494	700	194,6 (17,8%); 481 (75,9%); 6 732 (6,4%)	1,025	24,19
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	337, 367, 386	508, 546, 592	21 260	1,074	—
Pt6	ciało stałe	507	700	103,4 (26,7%); 312,9 (73,3%)	1,025	25,65
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	334, 363, 383	501, 538, 582	19 650	1,074	—
Pt7	acetonitryl	274, 316	468	3,31 (51,5%); 10,84 (48,5%)	1,093	0,19
	ciało stałe	378, 457	692	990 (8,9%); 14 247 (91,1%)	1,013	6,10
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)		523, 565, 610			
Pt8	acetonitryl	461	545, 608	0,092 (35,8%); 7,65 (64,2%)	1,051	2,07
	ciało stałe	328	478, 606	14,57 (20,1%); 267,8 (8,1%); 1 624 (71,8%)	1,092	1,12
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	338, 401, 422	582, 637, 699	62 434,3	1,116	—
Au6	acetonitryl	315, 388	515	4,41 (94,8%); 0,05 (5,2%)	1,157	1,12
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	342	457, 485, 503	184,4 (96,6%); 10 000 (3,4%)	1,067	—
Au7	acetonitryl	334, 361, 391	626	1,33 (81,0%); 2,77 (18,9%)	1,097	5,64
	$C_2H_5OH:CH_3OH$ (77K)	324, 338, 371	I: 441 II: 513, 557	I: 5,28 (90,7%); 0,02 (9,3%) II: 340 (84,2%); 5 010 (15,8%)	1,251 1,115	—



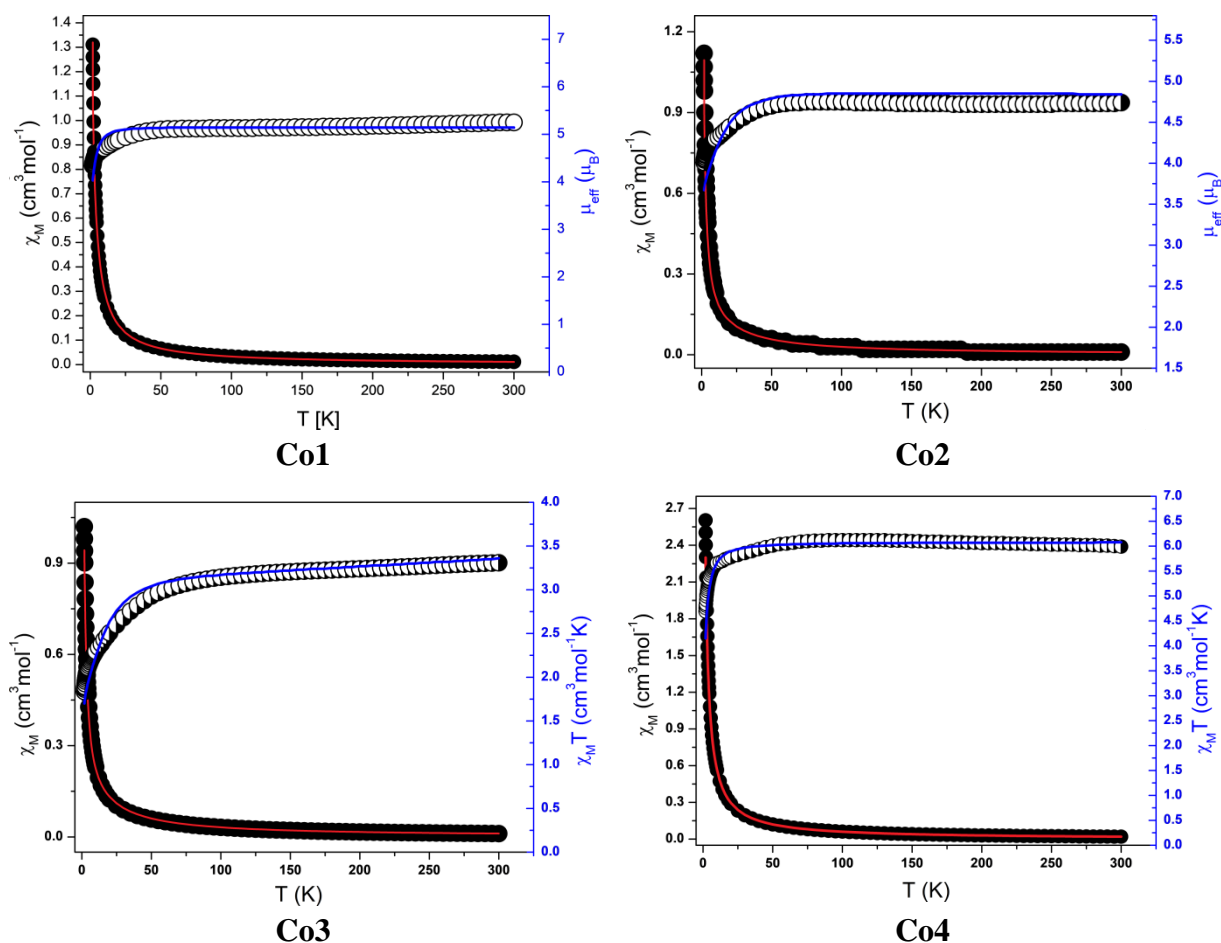
**Rysunek 102.** Wykresy luminescencji związków Pt(II) i Au(III) w acetonitrylu (a), ciele stałym (b) oraz matrycy niskotemperaturowej 77 K ( $C_2H_5OH:CH_3OH$  1:4 v/v) (c).

Analiza danych zawartych w tabeli pozwala stwierdzić, że w roztworze acetonitrylu w temperaturze pokojowej wszystkie te związki były słabo emisyjne. Cechowały się krótkimi czasami życia stanów wzbudzonych i niską wydajnością kwantową, co przypisać można dezaktywacji emisyjnych stanów  $^3\text{MLCT}$  w rezultacie termicznej aktywacji do wyżej leżącego nieemisyjnego stanu  $^3\text{MC}$  (Rozdział 4.2). Zdecydowanie wyższe czasy życia obserwowano w niskiej temperaturze oraz ciele stałym. W przypadku tych związków nie prowadziłam zaawansowanych badań dotyczących dynamiki procesów fotofizycznych następujących po wzbudzeniu oraz charakteru stanu emisyjnego. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że dzięki zdolności tych układów do fotoemisji było możliwym obrazowanie komórek w badaniach biologicznych za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej, co szczegółowo opisano w Rozdziale 8.



## 11. Magnetyzm związków koordynacyjnych kobaltu(II)

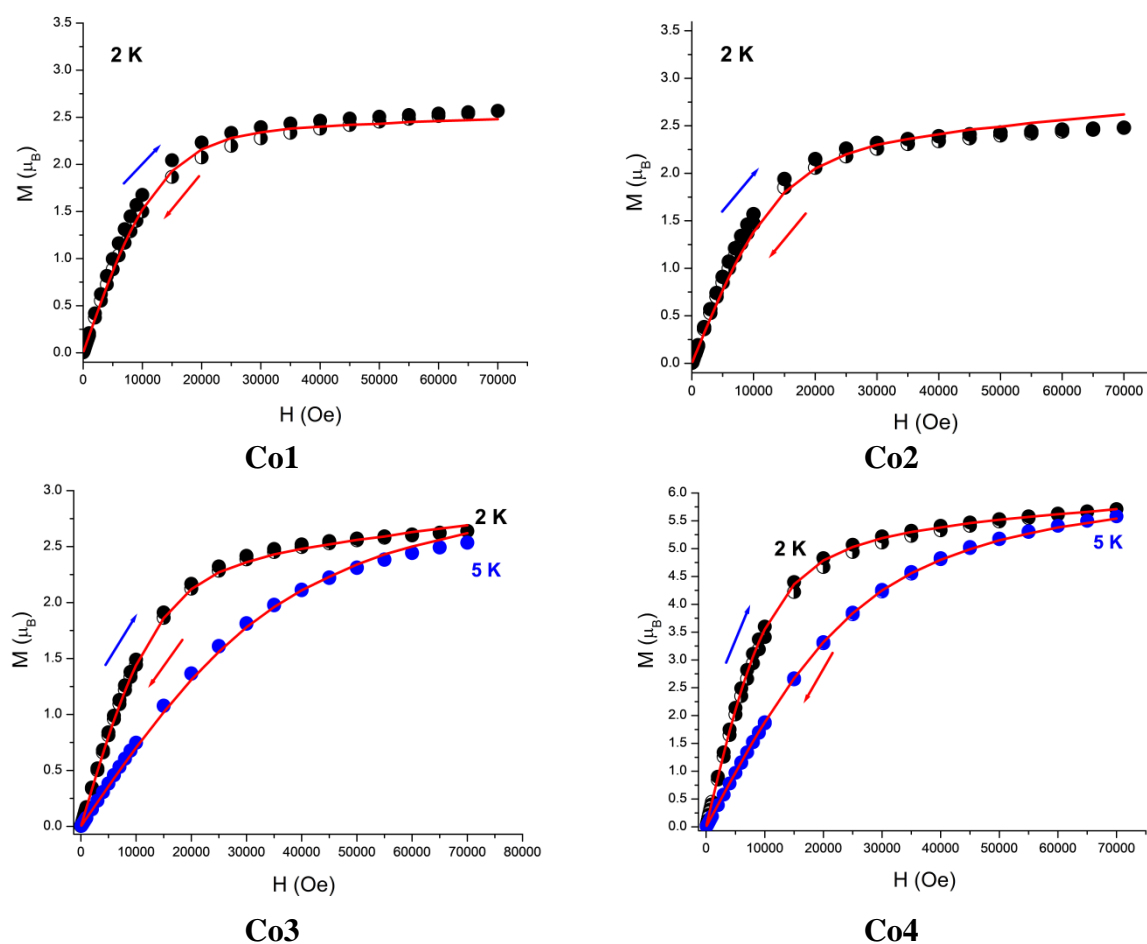
Właściwości magnetyczne czterech otrzymanych związków koordynacyjnych kobaltu(II) zostały określone na podstawie badań w stałym (DC) oraz zmiennym (AC) polu magnetycznym. W pierwszym etapie wyznaczono zależność podatności magnetycznej ( $\chi_m$ ) oraz jej iloczynu z temperaturą ( $\chi_m T$ ) lub momentu magnetycznego ( $\mu_{\text{eff}}$ ) od temperatury (T) (Rysunek 103).



**Rysunek 103.** Wykres temperaturowej zależności podatności magnetycznej ( $\chi_m$ ) oraz momentu magnetycznego ( $\mu_{\text{eff}}$ ) lub iloczynu ( $\chi_m T$ ) dla **Co1–Co4**. Linie ciągłe oznaczają krzywe wyznaczone teoretycznie.

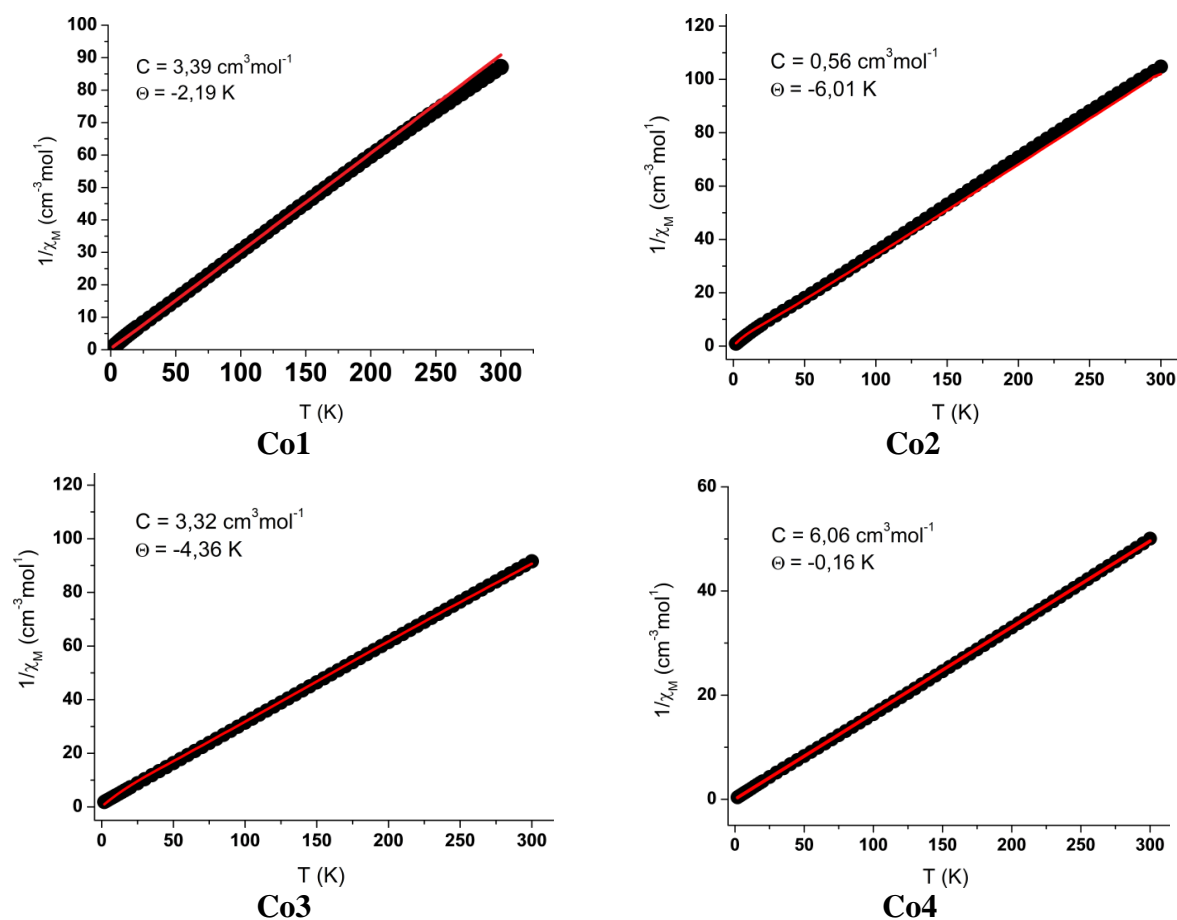
Badane związki wykazywały niemal stałą wartość podatności molowej w zakresie temperatur od 300 K do około 40 K. Poniżej 40 K, wartości  $\chi_m$  wszystkich związków gwałtownie rosły. Efektywny moment magnetyczny w temperaturze pokojowej dla monojądrowych związków **Co1–Co3** wynosi odpowiednio:  $5,22 \mu_B$  ( $g_{\text{eff}} = 2,47$ ),  $4,79 \mu_B$  ( $g_{\text{eff}} = 2,47$ ),  $5,07 \mu_B$  ( $g_{\text{eff}} = 2,67$ ), a dla dwujądrowego  $[\text{Co}(\text{mpyr-dtpy})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (**Co4**) –  $6,93 \mu_B$  ( $g_{\text{av}} = 2,5$ ). Są to wartości adekwatne do obliczonej dla spinu  $S = 3/2$  według równania  $\mu_{\text{eff}} = g_{\text{eff}} \times [S(S + 1)]^{1/2}$ , co potwierdza wysokospinową konfigurację centrów magnetycznych

wszystkich badanych związków. Moment magnetyczny zachowuje niemal stałą wartość w szerokim zakresie temperatur (od 300 K aż do temperatury około 35–70 K), po czym ulega obniżeniu, osiągając w minimum  $T = 1,8$  K wartości  $4,35 \mu_B$  dla **Co1**,  $4,02 \mu_B$  dla **Co2**,  $3,84 \mu_B$  dla **Co3** i  $6,13 \mu_B$  dla **Co4**. Obserwowany przebieg temperaturowej zależności momentu magnetycznego, jak również brak maksimum na wykresie  $\chi_m(T)$ , jest charakterystyczny dla słabych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy sąsiednimi jonami kobaltu(II) w sieci krystalicznej. Obniżenie momentu magnetycznego w niskim zakresie temperatur jest jednak również typowe dla zjawiska anizotropii magnetycznej spowodowanej działaniem efektu rozszczepienia poziomów energetycznych w zerowym polu magnetycznym (ang. *zero-field splitting*, ZFS). Na udział zjawiska anizotropii magnetycznej w efekcie rozszczepienia poziomów energetycznych w zerowym polu magnetycznym wskazuje również przebieg zależności wartości namagnesowania ( $M$ ) od pola magnetycznego ( $H$ ), przedstawiony na Rysunku 104 dla  $T = 2$  K i 5 K.



**Rysunek 104.** Wykres zależności namagnesowania od pola magnetycznego w  $T = 2$  K dla **Co1**, **Co2** oraz 2 K i 5 K dla **Co3**, **Co4**. Linia ciągła oznacza krzywą teoretyczną. Strzałkami oznaczono dane otrzymane w trakcie zwiększania (niebieski) i zmniejszania (czerwony) siły pola  $H$  w trakcie pomiaru. Widoczne na wykresach rozbieżności pomiędzy punktami pomiarowymi w przypadku zwiększania i zmniejszania siły pola  $H$  są wynikiem rotacji próbki w trakcie pomiaru.

Krzywe namagnesowania osiągają namagnesowanie nasycenia ( $M_{\text{sat}}$ ) wynoszące odpowiednio  $2,57 \mu_B$ ,  $2,48 \mu_B$  i  $2,64 \mu_B$  przy  $T = 2,0 \text{ K}$  i  $H = 70000 \text{ Oe}$  dla związków **Co1**–**Co3** oraz  $5,71 \mu_B$  w  $T = 2,0 \text{ K}$  i  $H = 50000 \text{ Oe}$  dla dwujądrowego związku **Co4**. W przypadku monojądrowych pięciokoordynacyjnych kompleksów **Co1**–**Co3** wartość teoretyczna dla stanu  $S = 3/2$  wynosić powinna  $M_{\text{sat(teoret)}} = M_m/(N_A \mu_B) = 3 \mu_B$  (gdzie  $M_m$  – namagnetyzowanie molowe,  $N_A$  – stała Avogadro,  $\mu_B$  – magneton Bohra), a w przypadku **Co4** wartość obliczona z uwzględnieniem dwóch różnych centrów koordynacyjnych Co(II) powinna wynosić  $M_{\text{sat(teoret)}} = 2g_{\text{av}}S = 7,43 \mu_B$ . Wszystkie otrzymane eksperymentalnie wartości  $M_{\text{sat}}$  są niższe niż wartości teoretyczne, sugerując duży udział wartości parametru  $D$  i obecność efektu ZFS. Zależność odwrotności podatności molowej od temperatury (Rysunek 105) we wszystkich związkach jest liniowa i pozwala na wyznaczenie stałych Curie ( $C$ ) oraz Weissa ( $\theta$ ). Obliczona niewielka, ujemna ( $\theta < 0$ ) wartość stałej Weissa potwierdza obecność słabych oddziaływań antyferromagnetycznych, oraz duży wpływ efektu ZFS na właściwości magnetyczne.



**Rysunek 105.** Wykres zależności odwrotności podatności molowej od temperatury dla **Co1**–**Co4**. Linia ciągła oznacza krzywą teoretyczną.

W celu wyznaczenia wartości  $D$  oraz siły magnetycznych oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy sąsiednimi jonami Co(II) w sieci krystalicznej, przeprowadzono teoretyczną analizę właściwości magnetycznych. Wykorzystano w tym celu odpowiednio dobrane Hamiltoniany, których wybór zależał od geometrii sfery koordynacji badanego związku. W przypadku związków **Co1–Co3**, obliczone parametry strukturalne  $\tau$  oraz analiza programem SHAPE wskazywały na geometrię pośrednią pomiędzy bipiramidą trygonalną a piramidą kwadratową ( $\tau_5 = 0,38\text{--}0,48$ ), gdzie termem podstawowym jest orbitalnie niezdegenerowany  $^4A_2$ . Dla takich układów wybór modelu Hamiltonianu nie jest łatwy, gdyż następuje częściowe zniesienie degeneracji orbitalnej: pierwszy term wzbudzony znajduje się bardzo blisko orbitalnie niezdegenerowanego termu podstawowego, przez co teoria zaburzeń zastosowana za pomocą formalizmu spinowo-hamiltonowskiego może zawieść. Z tego powodu analizę własności magnetycznych przeprowadzono wstępnie dla związku **Co2** w oparciu o model Griffith-Figgis-Lines (GFL) dla  $|L=1, M_L, S, M_S\rangle$ , z Hamiltonianem:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{GF} = & -(A\kappa\lambda)(\vec{L}_p \cdot \vec{S})\hbar^{-2} \\ & + \Delta_{ax}(\hat{L}_{p,z}^2 - \vec{L}_p^2/3)\hbar^{-2} + \Delta_{eq}(\hat{L}_{p,x}^2 - \hat{L}_{p,y}^2)\hbar^{-2} \\ & - \mu_B(A\kappa)(\vec{B} \cdot \vec{L}_p)\hbar^{-1} + \mu_B g_e(\vec{B} \cdot \vec{S})\hbar^{-1}\end{aligned}$$

gdzie:

$\lambda = -\xi/2S = -155 \text{ cm}^{-1}$  (parametr sprzężenia spinowo-orbitalnego dla wolnego jonu Co(II)),

$\kappa$  – orbitalny współczynnik redukcji,

$1 < A < 1,5$  – parametr CI Figgisa.

Jednakże analiza modelem GFL prezentowała zbyt małe wartości zmiennych, przez co uznano ją za niepoprawną. W kolejnym kroku zastosowano więc Hamiltonian spinowy (dla stanu spinowego  $S = 3/2$ ) uwzględniający efekt ZFS, który dawał zadowalające wyniki dla wszystkich trzech badanych związków pięciokoordynacyjnych:

$$\hat{H}_a^S = D(\hat{S}_z^2 - \vec{S}^2/3)\hbar^{-2} + \mu_B B(\cos\vartheta_a g_z \hat{S}_z + \sin\vartheta_a g_x \hat{S}_x)\hbar^{-1}$$

gdzie:

$D$  – osiowy parametr rozszczepienia w zerowym polu (parametr  $E$  został pominięty w celu uniknięcia nadmiernej parametryzacji);  $a$  – kierunek pola magnetycznego.

Obliczenia prowadzono przy pomocy programu PHI<sup>243</sup> metodą najmniejszych kwadratów, z uwzględnieniem paramagnetyzmu niezależnego od temperatury (*TIP*). Najlepszą zgodność danych eksperymentalnych z teoretycznymi dla **Co1–Co3** uzyskano dla parametrów przedstawionych w Tabeli 34:

**Tabela 34.** Obliczone parametry magnetyczne **Co1–Co3**. Wartość  $g_z$  założono jako  $g_z = 2,0$ . Wartość  $R$  obliczono według równania  $\Sigma[(\chi T)_{\text{exp}} - (\chi T)_{\text{teor}}]^2 / \Sigma[(\chi T)_{\text{exp}}]^2$

parametr	Co1	Co2	Co3
$zJ'$	$-0,010 \text{ cm}^{-1}$	$-0,013 \text{ cm}^{-1}$	$-0,011 \text{ cm}^{-1}$
$g_x$	2,68	2,46	2,43
$D/hc$	$34 \text{ cm}^{-1}$	$39 \text{ cm}^{-1}$	$44 \text{ cm}^{-1}$
$TIP$	$466 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$166 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$866 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$R$	$2,1 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$7,64 \times 10^{-5}$

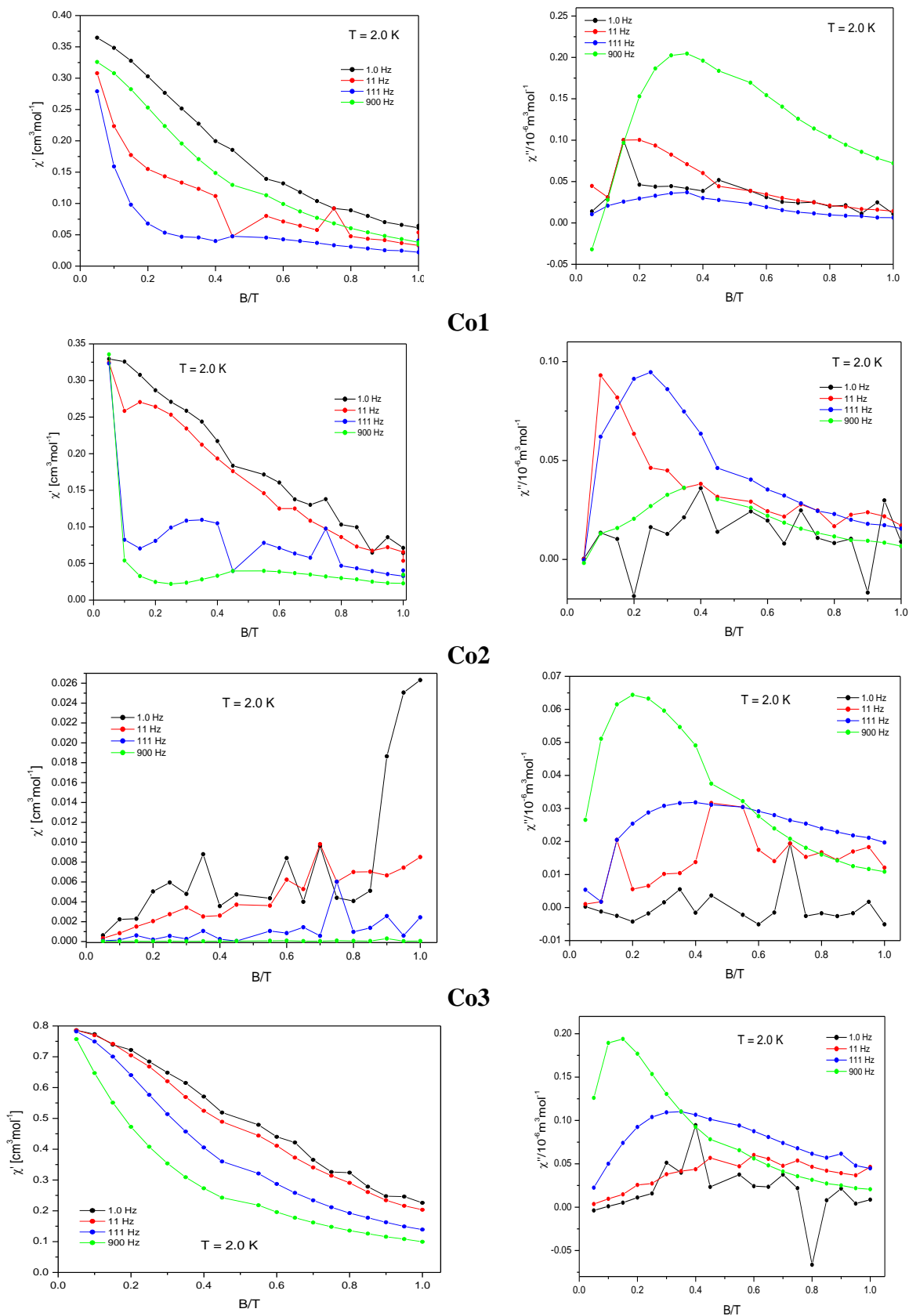
Dane te wyraźnie wskazują na fakt, że obniżenie momentu magnetycznego w niskim zakresie temperatur dla związków **Co1–Co3** spowodowane jest głównie efektem anizotropii magnetycznej. W przypadku dwujądrowego  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (**Co4**) należało uwzględnić obecność dwóch jonów Co(II) o różnej geometrii: kompleksowego kationu  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2]^+$  o geometrii tetragonalnie zniekształconego oktaedru oraz kompleksowego anionu  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  o geometrii zniekształconego tetraedru. Do analizy danych magnetycznych zastosowano Hamiltonian zawierający wkłady pochodzące od dwóch modeli ZFS, dla geometrii oktaedrycznej i tetraedrycznej:

$$\begin{aligned} \hat{H}_a = & D_O (\hat{S}_{O,z}^2 - \vec{S}_O^2/3) \hbar^{-2} + \mu_B B g_{O,z} \hat{S}_{O,a} \hbar^{-1} \\ & + D_T (\hat{S}_{T,z}^2 - \vec{S}_T^2/3) \hbar^{-2} + \mu_B B g_{T,z} \hat{S}_{T,a} \hbar^{-1} \end{aligned}$$

gdzie indeks  $O$  odnosi się do centrum oktaedrycznego,  $T$  – tetraedrycznego,  $a = x$  i  $z$

W rezultacie uzyskano następujące wartości parametrów (przy założonej wartości  $g_z = 2,0$ ):  $g_{Ox} = 2,55$ ,  $g_{Tx} = 2,29$ ,  $D_O/hc = 77 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_T/hc = 4,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 7,2 \times 10^{-5}$ . Również i w tym przypadku obliczenia potwierdzają, że obniżenie momentu magnetycznego w niskim zakresie temperatur spowodowane jest głównie efektem anizotropii magnetycznej.

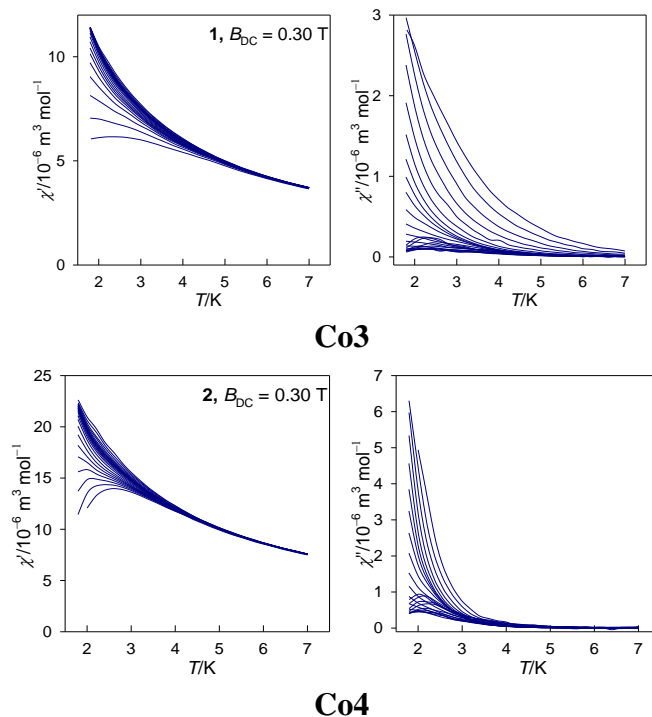
Wyniki badań w stałym polu (DC) świadczące o występowaniu wysokiej anizotropii magnetycznej w badanych związkach mogą wskazywać że otrzymane **Co1–Co4** wykazują właściwości magnetyków molekularnych typu SIM, stąd zostały podjęte badania w zmiennym polu magnetycznym AC. Pomiary podatności magnetycznej (zarówno jej składowej rzeczywistej  $\chi'$ , pozostającej w fazie z polem jak i urojonej  $\chi''$ , przesuniętej w fazie) w temperaturze  $T = 2 \text{ K}$  wykonano wstępnie dla zestawu reprezentatywnych częstotliwości pola AC ( $f = 1, 11, 1111$  i  $999 \text{ Hz}$ ) przy zmiennym zewnętrznym polu magnetycznym w zakresie  $0\text{--}1 \text{ T}$  i amplitudzie  $B_{AC} = 0,3 \text{ mT}$  (Rysunek 106).



**Rysunek 106.** Zależność składowych podatności magnetycznej  $\chi'$  i  $\chi''$  od pola  $B$  w  $T = 2$  K dla wybranych częstości pola AC dla **Co1–Co4**.

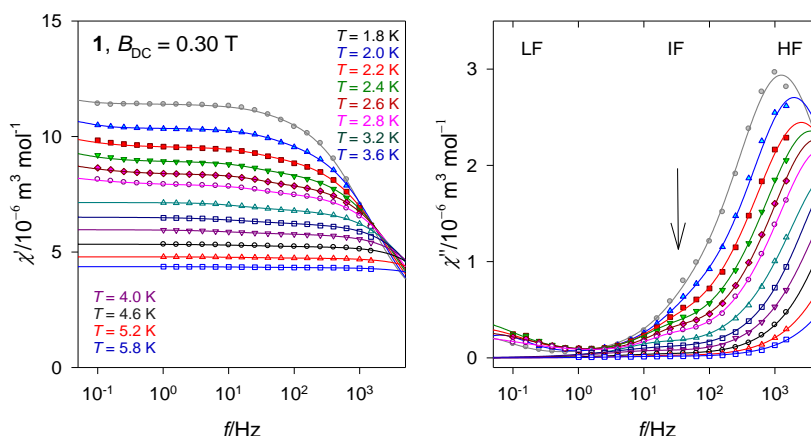
W zerowym polu składowa urojona podatności magnetycznej  $\chi''$  wynosi zero dla wszystkich badanych związków, czego przyczyną jest szybkie tunelowanie magnetyczne. W przypadku mechanizmu tunelowania kwantowego (ang. *Quantum Tunneling of Magnetisation*, QTM) spiny zamiast wspinać się na barierę energetyczną "przeskakują" bezpośrednio z jednej studni do drugiej (Rysunek 19 w rozdziale 4.4). Mechanizm ten jest niezależny od temperatury, wykazuje natomiast zależność od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. Szybkość mechanizmu QTM zależy przede wszystkim od stopnia odkształcenia od idealnej symetrii osiowej, na co ogromny wpływ ma otoczenie koordynacyjne jonu centralnego. W celu całkowitego lub częściowego stłumienia zjawiska kwantowego tunelowania magnetyzacji zastosowano zewnętrzne, stałe pole magnetyczne, które usuwa degenerację poziomów energetycznych po przeciwnej stronie bariery anizotropowej. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zewnętrznego pola składowa urojona podatności magnetycznej  $\chi''$  wzrasta osiągając maksimum (którego położenie zależne jest od częstotliwości pola oscylującego  $f$ ), a następnie maleje, co potwierdza że badane kompleksy wykazują indukowane polem zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej.

Dalsze eksperymenty przeprowadzono dla **Co3** i **Co4** w zewnętrznym polu magnetycznym, w którym sygnał w najwyższej częstotliwości przyjmuje maksimum:  $B_{DC} = 0,3$  T i badano zależność podatności magnetycznej od temperatury  $T$  oraz od częstotliwości pola  $f$  dla **Co3** i **Co4**, co przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 107 oraz 108.

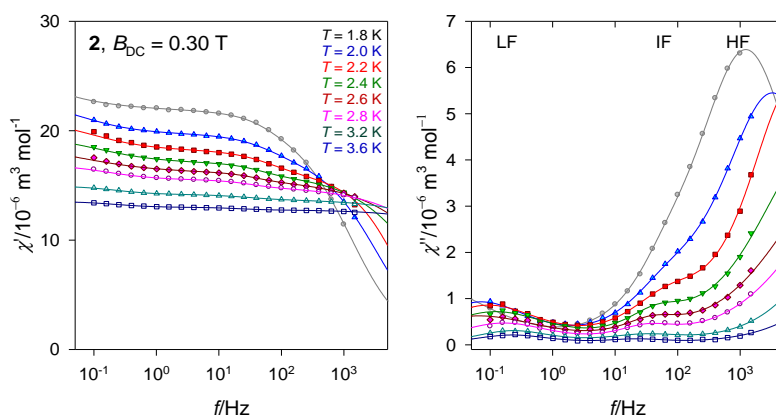


**Rysunek 107.** Wykresy zależności  $\chi'$  i  $\chi''$  od temperatury dla kompleksów **Co3** i **Co4** w  $B_{DC} = 0,3$  T ze zmiennymi częstotliwościami pola:  $f = 0,1 - 1500$  Hz.





### Co3



### Co4

**Rysunek 108.** Wykresy zależności  $\chi'$  i  $\chi''$  od częstotliwości  $f$  pola AC dla kompleksów **Co3** i **Co4** w  $B_{DC} = 0,3$  T ze zmienną temperaturą:  $T = 1,8 - 5,8$  K. Linie ciągłe oznaczają dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu Debeye'a.

Wykresy zależności  $\chi''$  od częstotliwości  $f$  pola AC wskazują na występowanie trzech sposobów relaksacji, oznaczonych na rysunku jako HF (ang. *High Frequency*, przy wysokich częstotliwościach pola), IF (ang. *Intermediate Frequency*, przy średnich częstotliwościach pola) oraz LF (ang. *Low Frequency*, przy niskich częstotliwościach pola). Najbardziej intensywny z nich jest proces relaksacji HF. Uzyskane dane eksperymentalne dopasowano przy pomocy modelu Debeye'a (linie ciągłe na Rysunku 108) uwzględniając trzy częstotliwości maksimum:

$$\chi(f) = \chi_s + \frac{\chi_{LF} - \chi_s}{1 + (if\tau_{LF})^{1-\alpha_{LF}}} + \frac{\chi_{IF} - \chi_s}{1 + (if\tau_{IF})^{1-\alpha_{IF}}} + \frac{\chi_{HF} - \chi_s}{1 + (if\tau_{HF})^{1-\alpha_{HF}}}$$

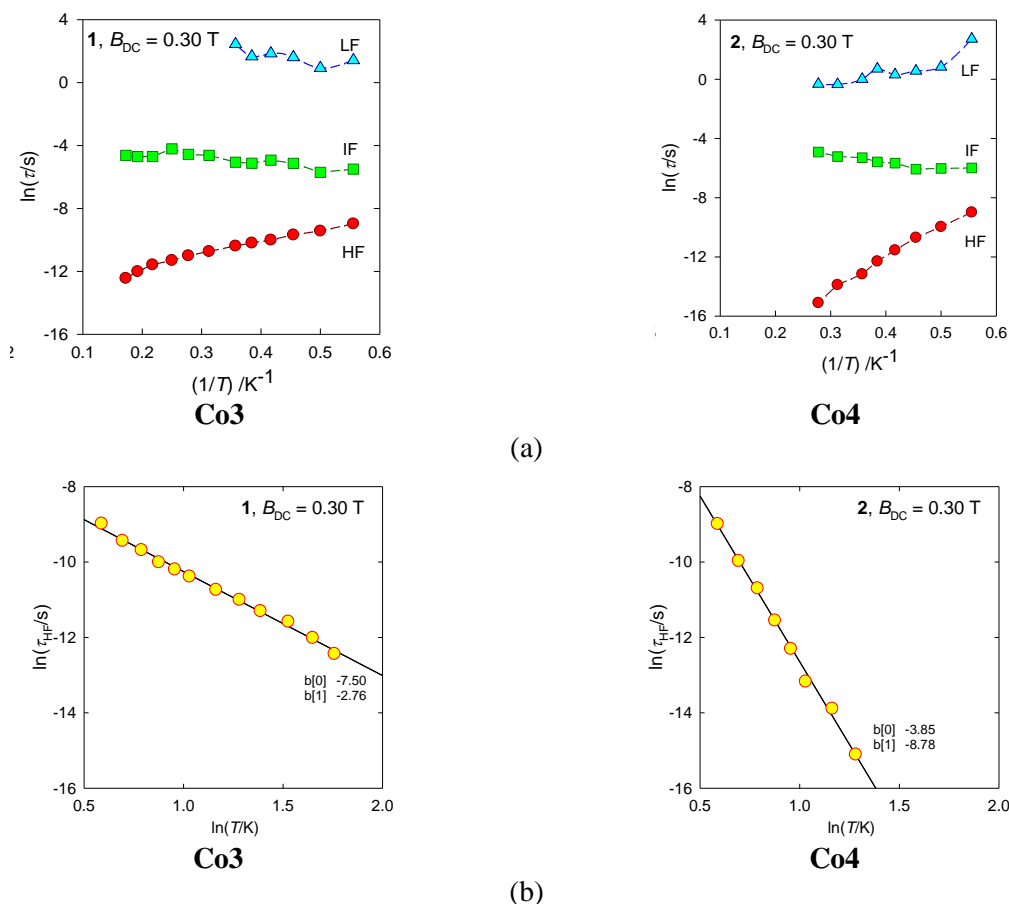
gdzie:  $\chi_s$  – adiabatyczna podatność magnetyczna;

$\chi_{LF/IF/HF}$  – izotermiczne podatności magnetyczne dla LF, IF i HF;

$\alpha_{LF/IF/HF}$  – parametry dystrybucji,

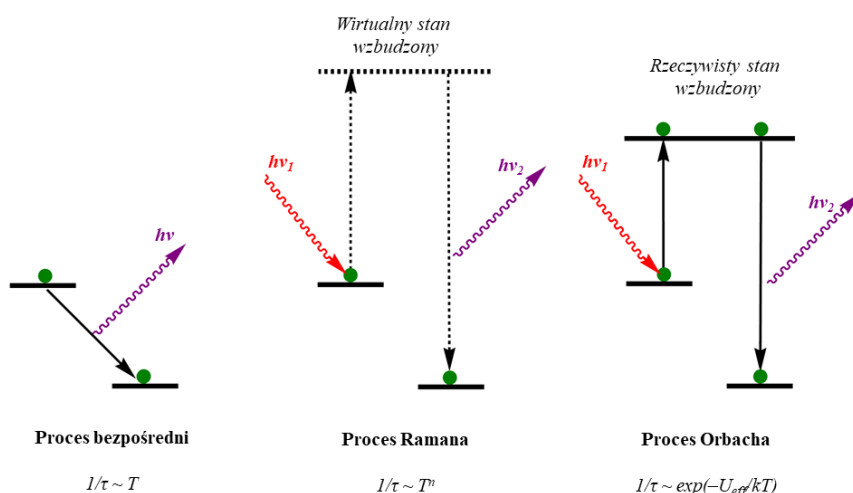
$\tau_{LF/IF/HF}$  – czasy relaksacji.

Otrzymane w rezultacie dopasowania wartości czasów relaksacji wykorzystano do wykreślenia zależności  $\ln(\tau)$  od  $T^{-1}$  oraz  $\ln(\tau_{HF})$  od  $\ln(T)$ , co pokazano na Rysunku 109.



**Rysunek 109.** Wykresy zależności  $\ln(\tau)$  od  $T^{-1}$ , (a) oraz  $\ln(\tau_{HF})$  od  $\ln(T)$  (b) dla kompleksów **Co3** i **Co4** w  $B_{DC} = 0.3$  T.

Brak zależności temperaturowej obserwowany w przypadku składowych LF i IF świadczy o zachodzeniu relaksacji w tym zakresie jedynie w wyniku tunelowania kwantowego. Natomiast w przypadku zależności  $\ln(\tau)$  dla składowej HF obserwowany jest spadek czasu relaksacji wraz ze wzrostem temperatury, co oznaczać może jeden z typów relaksacji zależnych od temperatury: proces bezpośredni, proces Ramana lub proces Orbacha. Wszystkie przebiegać mogą z udziałem jednego lub więcej fononów, które przenoszą energię zmiany stanu spinowego molekuly na energię drgań sieci krystalicznej (tzw. relaksacja spin-sieć) (Rysunek 110). W procesie bezpośrednim relaksacja zachodzi poprzez emisję jednego fononu promieniowania o energii dokładnie odpowiadającej różnicy poziomów energetycznych. Proces Ramana zachodzi z udziałem wirtualnego stanu wzbudzonego, gdzie aby zaszła relaksacja wymagane są dwa fonony, których różnica energii jest równa różnicy poziomów energetycznych. Proces Orbacha natomiast zachodzi na tej samej zasadzie co proces Ramana, jednak wzbudzenie cząsteczki następuje na rzeczywisty, nisko leżący stan energetyczny, po czym następuje relaksacja wraz z emisją fononu o innej częstotliwości<sup>349</sup>.



**Rysunek 110.** Schematyczne ukazanie procesów relaksacji bezpośredniej, Ramana i Orbacha.

Dodatkowym efektem który brać należy pod uwagę w przypadku opisu relaksacji spin–sieć jest efekt wąskiego gardła fononowego (ang. *phonon bottleneck*). W niskich temperaturach może wystąpić brak dostatecznej liczby fononów o odpowiedniej częstotliwości do transferu energii z układu spinowego do otoczenia. W efekcie najwolniejszym etapem procesu nie jest sam czas relaksacji, a czas przekazania energii do otoczenia przez fonony. Wąskie gardło fononowe, chociaż początkowo opisywane było jako efekt występujący głównie w nieorganicznych solach lantanowców<sup>350,351</sup>, to obecnie postulowane jest także w związkach koordynacyjnych metali bloków *d* i *f*, wykazujących zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej.<sup>352–354</sup> W celu określenia typu obserwowanej relaksacji, dopasowano zależność logarytmów naturalnych  $\ln(\tau_{HF})$  od  $\ln(T)$  do równania  $\tau = CT^n$ . Wartości  $n \sim 5–9$  wskazują na proces Ramana, jeśli  $n \sim 2$  – jest to proces limitowany przez wąskie gardło fononowe, natomiast  $n \sim 1$  świadczy o relaksacji bezpośredniej<sup>355</sup>. Obliczone wartości  $n = 2,8$  dla **Co3** oraz  $n = 8,8$  dla **Co4** wskazują na różny przebieg relaksacji w obydwu badanych związkach kobaltu(II). Dla cząsteczek **Co3** występuje udział efektu *phonon bottleneck*, podczas gdy **Co4** relaksuje się z udziałem modelu Ramana.

Obecność dodatkowej składowej podatności magnetycznej (składowej urojonej) dla pomiarów w zmiennym (AC) polu magnetycznym oraz jej zależność od temperatury oraz częstości przyłożonego pola magnetycznego w pełni potwierdzają, że otrzymane przeze mnie związki wykazują cechy magnesów molekularnych. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że podczas gdy **Co1** i **Co2** są dwoma kolejnymi przykładami wśród bardzo nielicznej grupy terpirydynowych związków koordynacyjnych kobaltu(II) wykazujących właściwości magnetyczne SIM, to otrzymane związki **Co3** i **Co4** są pierwszymi związkami Co(II) z pochodnymi 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny, dla których potwierdzono cechy magnesów pojedynczego jonu.

## 12. Podsumowanie

W pracy doktorskiej przedstawiłam szerokie spektrum badań nad koordynacyjnymi połączeniami wybranych metali przejściowych z ligandami triiminowymi, pochodnymi 2,2':6',2"-terpirydyny (*terpy*), 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny (*dtpy*) oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (*dppy*). Otrzymałam 46 wcześniej nieopublikowanych związków, w tym 8 związków platyny(II), 7 związków złota(III), 15 związków miedzi(II), 12 związków renu(I) oraz 4 związki kobaltu(II). Wśród nich, 28 to związki z pochodnymi 2,2':6',2"-terpirydyny, 13 – z pochodnymi 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowymi oraz 5 – z pochodnymi 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynowymi. Ligandy triiminowe różniły się nie tylko budową rdzenia (zamiana pirydynowych pierścieni bocznych *terpy* na pierścienie tiazolowe (*dtpy*) lub pirazynowe (*dppy*)) ale również przyłączonym w pozycji 4' lub 4 centralnej pirydyny podstawnikiem R. Wybrane podstawniki R stanowiły szeroką gamę elektronodonorowych oraz elektronoakceptorowych związków pierścieniowych – wśród nich były m.in pierścienie fenyłowe i naftyłowe podstawione grupami funkcyjnymi, pierścienie pirydynowe, chinolinowe, heterocykliczne podstawniki pięcioczłonowe (tiofen, furan, *N*-metylopirol) oraz podstawniki karbazolowe różniące się sposobem przyłączenia do rdzenia liganda triiminowego.

W formie monokrystalicznej otrzymałam 40 związków, co umożliwiło mi wyznaczenie ich struktury molekularnej oraz przeprowadzenie pełnej analizy oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych oraz upakowania cząsteczek w ciele stałym dzięki zastosowaniu rentgenowskiej analizy strukturalnej. Badania potwierdziły, że decydujący wpływ na sposób koordynacji liganda i geometrię koordynacyjną cząsteczki miał jon metalu. Do jonu Re(I) ligandy triiminowe koordynowały w sposób dwukleszczowy, a wszystkie otrzymane karbonylki renu(I) wykazywały geometrię zniekształconego oktaedru. W pozostałych związkach metali – miedzi(II), kobaltu(II), złota(III) oraz platyny(II) – ligandy koordynowały trójkleszczowo. Związki miedzi(II) i kobaltu(II) były w zdecydowanej większości pięcio-koordynacyjne, głównie o geometrii zaburzonej piramidy tetragonalnej, natomiast związki platyny(II) i złota(III) były cztero-koordynacyjne o zaburzonej geometrii płasko-kwadratowej. W swoich badaniach wykazałam również, że odpowiedni dobór przeciwjonu lub wprowadzenie do sfery koordynacji liganda triiminowego z podstawnikiem R powodującym dużą zawadę steryczną mogą wyraźnie zaburzyć lub nawet zmienić geometrię cząsteczki. Oprócz przewidywanych geometrii – oczekiwanych dla danego metalu – otrzymałam także związki o geometriach „nietypowych”. Do tej grupy zaliczyć można:

- Związki złota(III) wykazujące w ciele stałym geometrię pseudooktaedryczną (**Au2–Au4**) lub zaburzonej piramidy kwadratowej (**Au1**, **Au5** i **Au6**), w efekcie utworzenia semi-koordynacyjnego wiązania z atomami fluoru pochodzącymi z anionów  $\text{PF}_6^-$ .
- Pięciokoordynacyjne związki miedzi(II) oraz kobaltu(II) z ligandami *terpy-mepyr* lub *dtpy-mepyr*: **Cu3**, **Co2** i **Co3**, w których ze względu na obecność podstawnika N-metylopirolowego o dużej zawadzie sterycznej następowała zmiana geometrii z zaburzonej piramidy kwadratowej na bliższą geometrii bipiramidy trygonalnej.
- Związek miedzi(II) **Cu8**  $[\text{CuCl}(\text{2-quin-terpy})](\text{PF}_6)$ , którego jon kompleksowy  $[\text{CuCl}(\text{2-quin-terpy})]^+$  wykazywał strukturę płasko-kwadratową, a ligand triiminowy był idealnie płaski. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną podstawnika chinolinowego a płaszczyzną rdzenia terpirydynowego był równy dokładnie zero, w efekcie zajmowania przez wszystkie atomy jonu  $[\text{CuCl}(\text{2-quin-terpy})]^+$  pozycji specjalnych grupy przestrzennej  $Pnma$ .
- Związek kobaltu(II)  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (**Co4**), w którym zarówno kation jak i anion przyjmują formę jonu kompleksowego: sześciokoordynacyjnego  $[\text{Co}(\text{mepyr-dtpy})_2]^{2+}$  oraz czterokoordynacyjnego  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ . W tym przypadku zastąpienia w reakcji syntezy  $\text{CoCl}_2$  solą  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  prowadziło do wyraźnych zmian strukturalnych produktu. Zamiast pięciokoordynacyjnych analogów  $[\text{CoCl}_2(\text{mepyr-dtpy})]$  (**Co3**) uzyskano związek **Co4** z dwoma jonami  $\text{Co}^{2+}$  o różnych liczbach koordynacji.

W następnych etapach dla poszczególnych grup związków przeprowadzono badania właściwości biologicznych, katalitycznych, optycznych i magnetycznych oraz wykonano szczegółową analizę korelacji otrzymanych wyników z wynikami badań strukturalnych. Zależności te są niezmiernie istotne z punktu widzenia racjonalnego projektowania nowych układów i otrzymywania związków o właściwościach pożądanych dla konkretnych typów zastosowań.

Dzięki zastosowaniu ligandów terpirydynowych, koordynujących w sposób trójkleszczowy, otrzymane związki złota(III) wykazywały trwałość w roztworze buforu fosforanowego i było możliwym zbadanie ich cytotoksyczności. Biorąc pod uwagę, że to właśnie niestabilność w roztworach wodnych jest głównym ograniczeniem stosowania związków Au(III) jako cytostatyków, wykazana przeze mnie możliwość powstrzymania

rozkładu i hydrolizy tych układów poprzez dobór odpowiednich ligandów jest ważna w kontekście projektowania kolejnych tego typu połączeń. Otrzymane przeze mnie związki złota(III) wykazywały wysoką cytotoksyczność względem nowotworowych linii komórkowych, wyższą niż w przypadku cisplatyny oraz badanych analogów platynowych. Najprawdopodobniej wzrost cytotoksyczności związków Au(III) w porównaniu do Pt(II) można przypisać większemu ładunkowi jonu centralnego.

Dla wszystkich związków złota(III) jak i platyny(II) zaobserwowano wzrost aktywności cytotoksyczności w efekcie wprowadzenia do rdzenia 2,2',6',2"-terpirydyny podstawnika R. W grupie związków złota(III), platyny(II) i miedzi(II) widoczna była również zależność pomiędzy aktywnością biologiczną a liczbą pierścieni aromatycznych w podstawniku R – wraz ze wzrostem ilości pierścieni aromatycznych (np. 4-metoksyfenyl → 4-metoksynaftyl lub 2-pirydyna → 2-chinolina) następował wzrost cytotoksyczności. W przypadku związków Cu(II) dużą rolę odgrywała dodatkowo geometria związku. Związek **Cu8** z płasko-kwadratowym jonem kompleksowym  $[\text{CuCl}(\text{2-quin-terpy})]^+$  był bardziej aktywny niż jego pięciokoordynacyjny odpowiednik  $[\text{CuCl}_2(\text{2-quin-terpy})]$  (**Cu6**), a wśród pięciokoordynacyjnych związków Cu(II) większą aktywność biologiczną wykazywały te o geometrii bliższej piramidzie tetragonalnej niż te o geometrii zaburzonej bipiramidy trygonalnej.

Badania nad mechanizmem śmierci komórkowej, przeprowadzone dla związków najbardziej aktywnych, wykazały, że wszystkie one mają działanie pro-apoptotyczne, powodując śmierć komórek w sposób kontrolowany, mniej szkodliwy dla organizmu i pożądany z punktu widzenia możliwych zastosowań związków w terapii przeciwnowotworowej. Dla wszystkich badanych związków potwierdzono także wzrost ilości reaktywnych form tlenu w komórkach (RFT), przy czym szczególnie wysoki był on dla **Cu8** z płasko-kwadratowym jonem kompleksowym  $[\text{CuCl}(\text{2-quin-terpy})]^+$ .

W przypadku związków Au(III), Pt(II) i Cu(II) z ligandami triiminowymi z podstawnikami chinolinowymi lub pirydynowymi określono również ich siłę oddziaływania interkalacyjnego z ct-DNA, sprawdzając czy istnieje korelacja pomiędzy siłą interkalacji, cytotoksycznością związku a stopniem odkształcenia od planarności liganda lub cząsteczki. W przypadku terpirydynowych związków złota(III) oraz miedzi(II) zaobserwowano, że koordynacja płasko-kwadratowa oraz niski kąt skręcenia podstawnika R względem płaszczyzny rdzenia *terpy* sprzyjają wzrostowi siły interkalacji, a jemu odpowiada wzrost cytotoksyczności kompleksu. Zależności tego typu nie potwierdzono dla związków platyny(II). Aktywność cytotoksyczna związków Pt(II) wydaje się być związana w głównej

mierze z tworzeniem się wiązań kowalencyjnych, a nie z interkalacją do DNA. Dla pięciokoordynacyjnych związków miedzi(II) z ligandami typu *dtpy* oraz *dppy* z podstawnikami chinolinowymi (**Cu12–15**) nie było możliwym określenie siły oddziaływań. Prawdopodobnie związki te nie wiążą się z DNA poprzez interkalację, a za ich cytotoksyczność odpowiedzialny jest inny niż interkalacyjny mechanizm działania, wymagający dalszych badań.

Większość badanych związków miedzi(II) wykazywała dużą aktywność katalityczną w utlenianiu alkanów lub alkoholi z udziałem  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub TBHP. Najlepsze wyniki wykazywały związki oparte na ligandach z rdzeniem 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny, w szczególności  $[\text{Cu}(\text{fur-dtpy})\text{Cl}_2]$  i  $[\text{Cu}(4\text{-quin-dtpy})\text{Cl}_2]$ . W porównaniu z analogami terpirydynowymi, związki zawierające rdzeń 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny były zdecydowanie lepszymi katalizatorami. Potwierdzono również, że mechanizm katalizowania reakcji przez dwa najaktywniejsze związki opiera się na generowaniu przez nie rodnika hydroksylowego  $\text{HO}^\bullet$ .

W przypadku związków renu(I) dokonano analizy pomiędzy właściwościami optycznymi a strukturą liganda triiminowego, a stwierdzone eksperymentalnie zależności znalazły również poparcie w obliczeniach kwantowomechanicznych. Zmiana zewnętrznych pierścieni rdzenia liganda z pirydyny (*terpy*) na tiazol (*dtpy*) lub pirazynę (*dppy*) skutkowała batochromowym przesunięciem najniżej leżących pasm absorpcyjnych wskutek obniżania się energii orbitalu LUMO w efekcie wzrostu właściwości  $\pi$ -akceptorowych spowodowanych wprowadzaniem dodatkowego heteroatomu: siarki w przypadku 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny lub azotu dla 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Również w przypadku fotoluminescencji maksimum pasm emisji przesunęło się w kierunku niższych energii wraz ze zmianą rdzenia liganda w kolejności *terpy* > *dtpy* ~ *dppy*. Biorąc pod uwagę rodzaj podstawnika R udowodniono, że korzystnym jest wprowadzanie do rdzenia liganda triiminowego podstawników silnie elektronodonorowych. W rezultacie ich przyłączenia obserwowano dla związków renu(I) batochromowe przesunięcie maksimum pasm absorpcji i emisji, wzrost intensywności pasm absorpcji o charakterze charge-transfer oraz wyraźny wzrost czasów życia stanów wzbudzonych. Istotne znaczenie miał również sposób przyłączenia podstawnika do rdzenia triiminowego. Przyłączenie podstawnika karbazolowego bezpośrednio do rdzenia powodowało poprawę właściwości elektroluminescencyjnych w porównaniu ze związkami Re(I), w których podstawnik karbazolowy został przyłączony do pierścienia centralnej pirydyny liganda triiminowego poprzez mostek fenylowy.

Zawansowane badania spektroskopowe z zastosowaniem ultraszybkiej spektroskopii absorpcji przejściowej w reżimie femtosekundowym (fs-TA) pozwoliły na wyznaczenie



charakteru stanu emisyjnego oraz dynamiki procesów fotofizycznych zachodzących w efekcie fotowzbudzenia. Badania wykonano dla otrzymanych związków Re(I) z ligandami terpirydynowymi: [ReCl(CO<sub>3</sub>)(2-quin-terpy)], [ReCl(CO<sub>3</sub>)(etcarb-terpy)], [ReCl(CO<sub>3</sub>)(carb-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy)] oraz związków modelowych z niepodstawioną 2,2':4',2''-terpirydyną [ReCl(CO<sub>3</sub>)(terpy)], z podstawnikami fenyłowym [ReCl(CO<sub>3</sub>)(Ph-terpy)] i pirolidynofenyłowym [ReCl(CO<sub>3</sub>)(pyrr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-terpy)]. We wszystkich związkach najniższym energetycznym trypletowym stanem wzbudzonym jest <sup>3</sup>MLLCT, a wprowadzanie silnie elektronodonorowych podstawników R w pozycję 4' liganda terpirydynowego sprzyjało zmniejszaniu się przerwy energetycznej pomiędzy trypletowymi poziomami <sup>3</sup>MLLCT a <sup>3</sup>IL. Jednakże w żadnym przypadku nie osiągnięto równowagi energetycznej pomiędzy nimi, co skutkowałoby znacznym zwiększeniem czasów życia fosforescencji tych związków. Projektowanie nowych, ulepszonych pod względem właściwości luminescencyjnych karbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) z ligandami triiminowymi wymaga więc stosowania jeszcze silniej elektronodonorowych podstawników.

Dla wszystkich otrzymanych związków kobaltu(II) w pomiarach w zmiennym (AC) polu magnetycznym została potwierdzona obecność dodatkowej składowej podatności magnetycznej (składowej urojonej), jej zależność od temperatury oraz częstości przyłożonego pola magnetycznego, co w pełni dowodzi, że otrzymane przeze mnie związki **Co1–Co4** wykazują cechy magnesów molekularnych. Z punktu widzenia poznawania możliwości kształtowania właściwości magnetycznych poprzez dobór liganda najciekawszym był związek [Co(mepyr-dtpy)<sub>2</sub>][Co(NCS)<sub>4</sub>] (**Co4**), zawierający w swej strukturze dwa jony kobaltu o różnych liczbach koordynacji, a tym samym o różnych rozszczepieniach termów w polu ligandów. Co istotne, zdolności koordynacyjne 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny wobec jonów Co(II) były badane po raz pierwszy.

#### **Do najważniejszych osiągnięć zaliczam:**

- Otrzymanie trwałych w środowisku buforu soli fizjologicznej związków złota(III) z pochodnymi 2,2':4',2''-terpirydyny, cechujących się wartościami parametru IC<sub>50</sub> niższymi w porównaniu do powszechnie stosowanego leku przeciwnowotworowego cisplatyny oraz wykazanie dla tych połączeń korelacji pomiędzy aktywnością biologiczną a siłą interkalacji do DNA.
- Otrzymanie, wyznaczenie struktury krystalicznej oraz zbadanie właściwości biologicznych nietypowego związku miedzi(II) – zawierającego czterokoordynacyjny jon [CuCl(2-quin-terpy)]<sup>+</sup> o idealnie płaskiej strukturze i wykazującego najwyższą spośród wszystkich badanych przeze mnie związków cytotoksyczność względem linii

komórek raka jajnika i raka jelita grubego, przy jednocześnie niskiej szkodliwości dla komórek zdrowych (około 20-krotnie mniejszej niż dla linii komórek nowotworowych), oraz cechującego się bardzo efektywną generacją reaktywnych form tlenu (RFT), powodujących apoptozę komórek nowotworowych.

- Opracowanie na bazie związków koordynacyjnych miedzi(II) z pochodnymi 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny  $[\text{CuCl}_2(\text{fur-dtpy})]$  i  $[\text{CuCl}_2(4\text{-quin-dtpy})]$  efektywnych katalizatorów reakcji utleniania cykloheksanu oraz cykloheksanolu, 2-heptanolu i 1-fenyletanolu z udziałem łagodnych utleniaczy ( $\text{H}_2\text{O}_2$  i TBHP). Związki te są pierwszymi wśród układów Cu(II) opartych na ligandach 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowych badanymi pod względem ich aktywności katalitycznej, a ze względu na ich duży potencjał katalityczny i możliwość kształtowania zdolności katalitycznych tych układów poprzez modyfikacje strukturalne podstawnika R dalsze badania w tym zakresie są wysoce pożądane.
- Określenie charakteru najniżej energetycznego wzbudzonego stanu trypletowego dla szeregu kompleksów renu(I) z ligandami terpirydynowymi, wyznaczenie fotodynamiki jego tworzenia oraz określenie zależności pomiędzy strukturą liganda organicznego a właściwościami optycznymi karbonylowych związków renu(I)  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}-\kappa^2\text{N})]$
- Wykazanie możliwości projektowania związków Co(II) wykazujących cechy magnetyków molekularnych w oparciu o pochodne 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny. **Co3** i **Co4**, są pierwszymi związkami kobaltu(II) z pochodnymi 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowymi badanymi pod względem właściwości magnetycznych.

### 13. Literatura

- 1 G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 1932, 20–30.
- 2 G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1649–1655.
- 3 H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 373–399.
- 4 U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley, 2006.
- 5 D. Saccone, C. Magistris, N. Barbero, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, *Materials*, 2016, **9**, 137.
- 6 G. Chelucci, A. Saba, F. Soccolini, D. Vignola, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **178**, 27–33.
- 7 O. S. Taniya, D. S. Kopchuk, A. F. Khasanov, I. S. Kovalev, S. Santra, G. V. Zyryanov, A. Majee, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **442**, 213980.
- 8 A. M. W. Cargill Thompson, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **160**, 1–52.
- 9 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8300–8300.
- 10 F. Kröhnke, *Synthesis*, 1976, **1976**, 1–24.
- 11 K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3961–3967.
- 12 G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. Scott, *Chem. Commun.*, 2001, 2159–2169.
- 13 G. W. V. Cave, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 3258–3264.
- 14 S. Tu, R. Jia, B. Jiang, J. Zhang, Y. Zhang, C. Yao, S. Ji, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 381–388.
- 15 J. Wang, G. S. Hanan, *Synlett*, 2005, **2005**, 1251–1254.
- 16 C. Kong, M. Peng, H. Shen, Y. Wang, Q. Zhang, H. Wang, J. Zhang, H. Zhou, J. Yang, J. Wu, Y. Tian, *Dyes Pigments*, 2015, **120**, 328–334.
- 17 E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 246–253.
- 18 M. W. Cooke, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1466–1476.
- 19 D. G. Kurth, M. Higuchi, *Soft Matter*, 2006, **2**, 915–927.
- 20 E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133–142.
- 21 P. R. Andres, U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1043–1068.
- 22 M. Heller, U. S. Schubert, *European J. Org. Chem.*, 2003, **2003**, 947–961.
- 23 C. A. Bessel, R. F. See, D. L. Jameson, M. Rowen Churchill, K. J. Takeuchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, **0**, 3223–3228.
- 24 K. F. Bowes, I. P. Clark, J. M. Cole, M. Gourlay, A. M. E. Griffin, M. F. Mahon, L. Ooi, A. W. Parker, P. R. Raithby, H. A. Sparkes, M. Towrie, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 269–275.
- 25 E. C. Constable, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 2687–2689.
- 26 R. P. Thummel, Y. Jahng, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 2407–2412.
- 27 K. Nakamoto, *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1420–1425.
- 28 A. C. Tella, J. A. Obaleye, M. D. Olawale, J. M. Vianney Ngororabanga, A. S. Ogunlaja, S. A. Bourne, *Comptes Rendus Chimie*, 2019, **22**, 3–12.
- 29 T. Vitvarová, J. Zedník, M. Bláha, J. Vohlídal, J. Svoboda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 3866–3874.
- 30 A. Sarkar, S. Chakravorti, *J. Lumin.*, 1995, **63**, 143–148.
- 31 L.-X. Zhao, J. Sherchan, J. K. Park, Y. Jahng, B.-S. Jeong, T. C. Jeong, C.-S. Lee, E.-S. Lee, *Arch Pharm Res*, 2006, **29**, 1091–1095.
- 32 P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **106**, 227–265.
- 33 U. Ziener, E. Breuning, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, G. Baum, D. Fenske, G. Vaughan, *Chem-Eur. J.*, 2000, **6**, 4132–4139.
- 34 J.-W. Dai, B.-Z. Li, Y.-L. Chen, G. Huang, B. Cai, Y. Yu, J.-Z. Wu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 625–629.
- 35 F. Yuan, L. Zhang, H.-M. Hu, C. Bai, G. Xue, *J. Mol. Struct.*, 2017, **1128**, 385–390.
- 36 Y. Shuai, X.-Y. Wang, J.-W. Dai, J.-Z. Wu, *Acta Cryst. E*, 2014, **70**, o577–o578.
- 37 Z. Yin, G. Zhang, T. Phoenix, S. Zheng, J. C. Fettinger, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 36156–36166.
- 38 J. Song, H.-M. Hu, J. Shi, J.-W. Ji, L. Jiu-Fu, H.-G. Ge, *Jiegou Huaxue*, 2017, **36**, 2087–2098.
- 39 M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Alvarez, E. Carmona, *Chem. Commun.*, 2009, 5561–5563.
- 40 F. P. Pruchnik, F. Robert, Y. Jeannin, S. Jeannin, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4261–4263.
- 41 E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborne, H. M. Pain, V. Šik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 303–304.
- 42 E. W. Abel, V. S. Dimitrov, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Šik, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 291–298.
- 43 E. W. Abel, V. S. Dimitrov, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborne, H. M. Pain, V. Šik, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 597–603.

- 44 C. Wei, Y. He, X. Shi, Z. Song, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **385**, 1–19.
- 45 S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1981–1990.
- 46 R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **389**, 1–18.
- 47 K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2477–2488.
- 48 S. Chakraborty, G. R. Newkome, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 3991–4016.
- 49 M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 4119–4142.
- 50 A. Wild, A. Winter, F. Schlütter, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1459–1511.
- 51 W. A. Wani, S. Prashar, S. Shreaz, S. Gómez-Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **312**, 67–98.
- 52 L. Kelland, *Nature Rev. Cancer*, 2007, **7**, 573–584.
- 53 M. Hanif, C. G. Hartinger, *Future Med. Chem.*, 2018, **10**, 615–617.
- 54 A. Sigel, H. Sigel, E. Freisinger, R. K. O. Sigel, *Metallo-Drugs: Development, Action of Anticancer Agents*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- 55 M. A. Fuertes, C. Alonso, José. M. Pérez, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 645–662.
- 56 D. Wang, S. J. Lippard, *Nature Rev. Drug Discovery*, 2005, **4**, 307–320.
- 57 R. Oun, Y. E. Moussa, N. J. Wheate, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 6645–6653.
- 58 Z. Wang, G. Zhu, in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences, Chemical Engineering*, Elsevier, 2018.
- 59 N. J. Wheate, S. Walker, G. E. Craig, R. Oun, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8113–8127.
- 60 L. Trynda-Lemiesz, U. Śliwińska-Hill, *Nowotwory. Journal of Oncology*, 2011, **61**, 465–465.
- 61 T. J. P. McGivern, S. Afsharpour, C. J. Marmion, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **472**, 12–39.
- 62 B. M. Zeglis, V. C. Pierre, J. K. Barton, *Chem. Commun.*, 2007, **0**, 4565–4579.
- 63 K. W. Jennette, S. J. Lippard, G. A. Vassiliades, W. R. Bauer, *PNAS*, 1974, **71**, 3839–3843.
- 64 E. J. Gabbay, M. A. Adkins, S. Yen, *Nucleic Acids Res*, 1979, **7**, 1081–1090.
- 65 L. P. G. Wakelin, W. D. McFadyen, A. Walpole, I. a. G. Roos, *Biochem. J.*, 1984, **222**, 203–215.
- 66 W. D. McFadyen, L. P. G. Wakelin, I. a. G. Roos, B. L. Hillcoat, *Biochem. J.*, 1986, **238**, 757–763.
- 67 R. Romeo, L. M. Scolaro, M. R. Plutino, A. Albinati, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **593–594**, 403–408.
- 68 S. D. Cummings, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 1495–1516.
- 69 A. McCoubrey, H. C. Latham, P. R. Cook, A. Rodger, G. Lowe, *FEBS Letters*, 1996, **380**, 73–78.
- 70 W. E. Ford, O. Harnack, A. Yasuda, J. M. Wessels, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1793–1797.
- 71 C. S. Peyratout, T. K. Aldridge, D. K. Crites, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4484–4489.
- 72 L. Messori, G. Marcon, A. Innocenti, E. Gallori, M. Franchi, P. Orioli, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2005, **3**, 239–253.
- 73 M. Howe-Grant, K. C. Wu, W. R. Bauer, S. J. Lippard, *Biochemistry*, 1976, **15**, 4339–4346.
- 74 W. D. McFadyen, L. P. Wakelin, I. a. G. Roos, B. L. Hillcoat, *Biochem. J.*, 1987, **242**, 177–183.
- 75 M. Cusumano, M. L. Di Pietro, A. Giannetto, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1754–1758.
- 76 M. Cusumano, M. L. Di Pietro, A. Giannetto, F. Romano, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 50–55.
- 77 K. Chai, W. Kuang, Z. Lan, L. Zhang, Y. Jiang, T. Han, J. Niu, J. Wang, X. Duan, *J. Inorg. Biochem.*, 2019, **192**, 17–24.
- 78 J. D. McGhee, P. H. von Hippel, *J. Mol. Biol.*, 1974, **86**, 469–489.
- 79 G. Scatchard, *Ann. NY Acad. Sci.*, 1949, **51**, 660–672.
- 80 G. Lowe, A. S. Droz, T. Vilaivan, G. W. Weaver, J. J. Park, J. M. Pratt, L. Tweedale, L. R. Kelland, *J. Med. Chem.*, 1999, **42**, 3167–3174.
- 81 X. Wang, Z. Guo, *Dalton Trans.*, 2008, 1521–1532.
- 82 C. Gabbiani, A. Casini, L. Messori, *Gold Bull.*, 2007, **40**, 73–81.
- 83 L. Messori, F. Abbate, G. Marcon, P. Orioli, M. Fontani, E. Mini, T. Mazzei, S. Carotti, T. O’Connell, P. Zanello, *J. Med. Chem.*, 2000, **43**, 3541–3548.
- 84 P. Shi, Q. Jiang, Y. Zhao, Y. Zhang, J. Lin, L. Lin, J. Ding, Z. Guo, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2006, **11**, 745–752.
- 85 V. M. Manikandamathavan, V. Rajapandian, A. J. Freddy, T. Weyhermüller, V. Subramanian, B. U. Nair, *Eur. J. Med. Chem.*, 2012, **57**, 449–458.
- 86 M. Wałęsa-Chorab, A. R. Stefankiewicz, A. Gorczyński, M. Kubicki, J. Kłak, M. J. Korabik, V. Patroniak, *Polyhedron*, 2011, **30**, 233–240.
- 87 H. Xie, Y. J. Kang, *Curr. Med. Chem.*, 2009, **16**, 1304–1314.
- 88 W. H. Koppenol, *Redox Rep.*, 2001, **6**, 229–234.

- 89 S. Tardito, O. Bussolati, F. Gaccioli, R. Gatti, S. Guizzardi, J. Uggeri, L. Marchiò, M. Lanfranchi, R. Franchi-Gazzola, *Histochem. Cell. Biol.*, 2006, **126**, 473–482.
- 90 S. Tardito, O. Bussolati, M. Maffini, M. Tegoni, M. Giannetto, V. Dall'Asta, R. Franchi-Gazzola, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, C. Mucchino, G. Mori, L. Marchiò, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, 1916–1924.
- 91 D. Mahendiran, P. Gurumoorthy, K. Gunasekaran, R. S. Kumar, A. K. Rahiman, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 7895–7911.
- 92 S. Rajalakshmi, T. Weyhermüller, M. Dinesh, B. U. Nair, *J. Inorg. Biochem.*, 2012, **117**, 48–59.
- 93 J. Grau, R. F. Brissos, J. Salinas-Uber, A. B. Caballero, A. Caubet, O. Roubeau, L. Korrodi-Gregório, R. Pérez-Tomás, P. Gamez, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 16061–16072.
- 94 J.-W. Liang, Y. Wang, K.-J. Du, G.-Y. Li, R.-L. Guan, L.-N. Ji, H. Chao, *J. Inorg. Biochem.*, 2014, **141**, 17–27.
- 95 W. Chu, Y. Wang, S. Liu, X. Yang, S. Wang, S. Li, G. Zhou, X. Qin, C. Zhou, J. Zhang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2013, **23**, 5187–5191.
- 96 S. Rajalakshmi, M. S. Kiran, B. U. Nair, *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, **80**, 393–406.
- 97 Z. Ma, B. Zhang, M. F. C. G. da Silva, J. Silva, A. S. Mendo, P. V. Baptista, A. R. Fernandes, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 5339–5355.
- 98 V. M. Manikandamathavan, R. P. Parameswari, T. Weyhermüller, H. R. Vasanthi, B. U. Nair, *Eur. J. Med. Chem.*, 2011, **46**, 4537–4547.
- 99 V. M. Manikandamathavan, B. Unni Nair, *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, **68**, 244–252.
- 100 S. Roy, S. Saha, R. Majumdar, R. R. Dighe, A. R. Chakravarty, *Polyhedron*, 2010, **29**, 2787–2794.
- 101 K. Tummalapalli, V. C.s, P. Munusami, M. Pathak, B. M.m., *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, **95**, 1254–1266.
- 102 D.-Y. Zhang, Y. Nie, H. Sang, J.-J. Suo, Z.-J. Li, W. Gu, J.-L. Tian, X. Liu, S.-P. Yan, *Inorg. Chim. Acta*, 2017, **457**, 7–18.
- 103 V. M. Manikandamathavan, M. Thangaraj, T. Weyhermüller, R. P. Parameswari, V. Punitha, N. N. Murthy, B. U. Nair, *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, **135**, 434–446.
- 104 S. Roy, S. Saha, R. Majumdar, R. R. Dighe, A. R. Chakravarty, *Polyhedron*, 2010, **29**, 3251–3256.
- 105 B. Maity, S. Gadadhar, T. K. Goswami, A. A. Karande, A. R. Chakravarty, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 11904–11913.
- 106 D. Mahendiran, R. S. Kumar, V. Viswanathan, D. Velmurugan, A. K. Rahiman, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 7794–7814.
- 107 B. Deka, T. Sarkar, S. Banerjee, A. Kumar, S. Mukherjee, S. Deka, K. K. Saikia, A. Hussain, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 396–409.
- 108 B. Maity, Mithun Roy, B. Banik, R. Majumdar, R. R. Dighe, A. R. Chakravarty, *Organometallics*, 2010, **29**, 3632–3641.
- 109 P. P. Utthra, G. Kumaravel, R. Senthilkumar, N. Raman, *Appl. Organomet. Chem.*, 2017, **31**, e3629.
- 110 G.-Y. Li, K.-J. Du, J.-Q. Wang, J.-W. Liang, J.-F. Kou, X.-J. Hou, L.-N. Ji, H. Chao, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, **119**, 43–53.
- 111 L. Li, K. Du, Y. Wang, H. Jia, X. Hou, H. Chao, L. Ji, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 11576–11588.
- 112 K. Choroba, B. Machura, L. R. Raposo, J. G. Małecki, S. Kula, M. Pająk, K. Erfurt, A. M. Maroń, A. R. Fernandes, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 13081–13093.
- 113 H.-Q. Liu, T.-C. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1787–1788.
- 114 V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, in *Photochemistry, Photophysics of Coordination Compounds I*, eds. V. Balzani, S. Campagna, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, p. 1–36.
- 115 H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J. J. Chruma, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 6128–6185.
- 116 M. Mauro, A. Aliprandi, D. Septiadi, N. S. Kehr, L. D. Cola, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 4144–4166.
- 117 J. Gu, Y. Yan, B. J. Helbig, Z. Huang, T. Lian, R. H. Schmehl, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **282–283**, 100–109.
- 118 J. Wang, Y.-Q. Fang, L. Bourget-Merle, M. I. J. Polson, G. S. Hanan, A. Juris, F. Loiseau, S. Campagna, *Chem–Eur. J.*, 2006, **12**, 8539–8548.
- 119 M. L. Muro, F. N. Castellano, *Dalton Trans.*, 2007, 4659–4665.
- 120 J. S. Field, R. J. Haines, D. R. McMillin, G. C. Summerton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, **0**, 1369–1376.
- 121 M. H. Wilson, L. P. Ledwaba, J. S. Field, D. R. McMillin, *Dalton Trans.*, 2005, **0**, 2754–2759.

- 122 D. K. Crites, C. T. Cunningham, D. R. McMillin, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **273**, 346–353.
- 123 R. Büchner, J. S. Field, R. J. Haines, C. T. Cunningham, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3952–3956.
- 124 L. M. Hight, M. C. McGuire, Y. Zhang, M. A. Bork, P. E. Fanwick, A. Wasserman, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8476–8482.
- 125 T. Zhao, R. Liu, H. Shi, M. Shu, J. Hu, H. Li, H. Zhu, *Dyes Pigments*, 2016, **126**, 165–172.
- 126 D. P. Lazzaro, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 10474–10476.
- 127 J. F. Michalec, S. A. Bejune, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2708–2709.
- 128 H.-K. Yip, L.-K. Cheng, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, **0**, 2933–2938.
- 129 J. F. Michalec, S. A. Bejune, D. G. Cuttell, G. C. Summerton, J. A. Gertenbach, J. S. Field, R. J. Haines, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 2193–2200.
- 130 T. J. Wadas, Q.-M. Wang, Y. Kim, C. Flaschenreim, T. N. Blanton, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16841–16849.
- 131 D. Wang, Q.-L. Xu, S. Zhang, H.-Y. Li, C.-C. Wang, T.-Y. Li, Y.-M. Jing, W. Huang, Y.-X. Zheng, G. Accorsi, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 2716–2723.
- 132 J. A. Bailey, M. G. Hill, R. E. Marsh, V. M. Miskowski, W. P. Schaefer, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4591–4599.
- 133 J. A. Bailey, V. M. Miskowski, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 369–370.
- 134 B. Laramée-Milette, N. Zaccheroni, F. Palomba, G. S. Hanan, *Chem–Eur. J.*, 2017, **23**, 6370–6379.
- 135 A. Juris, S. Campagna, I. Bidd, J. M. Lehn, R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4007–4011.
- 136 D. J. Stufkens, A. Vlček, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **177**, 127–179.
- 137 K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of polypyridine, porphyrin complexes*, Academic Press, London; San Diego, 1992.
- 138 A. J. Amoroso, A. Banu, M. P. Coogan, P. G. Edwards, G. Hossain, K. M. Abdul Malik, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 6993–7003.
- 139 T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Mackowski, A. Szlapa, S. Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 1746–1762.
- 140 T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, H. Janeczke, E. Schab-Balcerzak, A. Szlapa, S. Kula, S. Krompiec, K. Smolarek, D. Kowalska, S. Mackowski, K. Erfurt, P. Lodowski, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 56335–56352.
- 141 T. Klemens, A. Świtlicka, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, M. Godlewska, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, M. Libera, S. Maćkowski, T. Pędziński, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**, e4611.
- 142 T. Klemens, A. Świtlicka, S. Kula, M. Siwy, K. Łaba, J. Grzelak, M. Szalkowski, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, *J. Lumin.*, 2019, **209**, 346–356.
- 143 T. Klemens, A. Świtlicka, A. Szlapa-Kula, Ł. Łapok, M. Obłoz, M. Siwy, M. Szalkowski, S. Maćkowski, M. Libera, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, *Organometallics*, 2019, **38**, 4206–4223.
- 144 T. Klemens, K. Czerwińska, A. Szlapa-Kula, S. Kula, A. Świtlicka, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, S. Krompiec, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 9605–9620.
- 145 X. Liu, Y. Ryabenkova, M. Conte, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **17**, 715–731.
- 146 I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **212**, 175–187.
- 147 R. A. Sheldon, in *Organic Peroxygen Chemistry*, ed. W. A. Herrmann, Springer, Berlin, Heidelberg, 1993, p. 21–43.
- 148 D. S. Nesterov, O. V. Nesterova, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **355**, 199–222.
- 149 A. Gunay, K. H. Theopold, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1060–1081.
- 150 A. R. McDonald, L. Que, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 414–428.
- 151 K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **276**, 73–96.
- 152 L. Que, W. B. Tolman, *Nature*, 2008, **455**, 333–340.
- 153 T. J. Zerk, P. V. Bernhardt, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **375**, 173–190.
- 154 Y.-T. He, Q. Wang, J. Zhao, X.-Y. Liu, P.-F. Xu, Y.-M. Liang, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 13209–13212.
- 155 A. N. Kharat, A. Bakhoda, T. Hajiahsrafi, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2010, **333**, 94–99.
- 156 A. Paul, A. P. C. Ribeiro, A. Karmakar, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 12779–12789.

- 157 A. Hazra, M. T. Lee, J. F. Chiu, G. Lalic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 5492–5496.
- 158 A. Winter, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1384–1406.
- 159 Z. Ma, L. Wei, E. C. B. A. Alegria, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 4048–4058.
- 160 G. Zhang, E. Liu, C. Yang, L. Li, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 939–947.
- 161 T. Lis, *Acta Cryst. B*, 1980, **36**, 2042–2046.
- 162 A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5873–5874.
- 163 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141–143.
- 164 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694–8695.
- 165 D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1224–1225.
- 166 L. Váhovská, I. Potočník, S. Vitushkina, M. Dušek, J. Titiš, R. Boča, *Polyhedron*, 2014, **81**, 396–408.
- 167 C. Rajnák, J. Titiš, I. Šalitroš, R. Boča, O. Fuhr, M. Ruben, *Polyhedron*, 2013, **65**, 122–128.
- 168 Y.-Z. Zhang, S. Gómez-Coca, A. J. Brown, M. R. Saber, X. Zhang, K. R. Dunbar, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 6519–6527.
- 169 J. Titiš, R. Boča, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 11838–11845.
- 170 H. Oshio, H. Spiering, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Güthlich, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 1143–1150.
- 171 S. Gutiérrez-Tarriño, P. Concepción, P. Oña-Burgos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 4867–4874.
- 172 C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9008–9012.
- 173 A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 9–10.
- 174 A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4413–4422.
- 175 G. Agustí, C. Bartual, V. Martínez, F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1262–1267.
- 176 S. Hayami, M. Nakaya, H. Ohmagari, A. S. Alao, M. Nakamura, R. Ohtani, R. Yamaguchi, T. Kuroda-Sowa, J. K. Clegg, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9345–9348.
- 177 Y. Komatsu, K. Kato, Y. Yamamoto, H. Kamihata, Y. H. Lee, A. Fuyuhiko, S. Kawata, S. Hayami, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 2769–2775.
- 178 S. Hayami, K. Murata, D. Urakami, Y. Kojima, M. Akita, K. Inoue, *Chem. Commun.*, 2008, 6510–6512.
- 179 S. Hayami, Y. Kojima, D. Urakami, K. Ohta, K. Inoue, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2053–2057.
- 180 F. Kobayashi, R. Ohtani, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 7409–7415.
- 181 S. Hayami, Y. Shigeyoshi, M. Akita, K. Inoue, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, R. Kawajiri, T. Mitani, Y. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4899–4903.
- 182 Y. H. Lee, M. R. Karim, Y. Ikeda, T. Shimizu, S. Kawata, A. Fuyuhiko, S. Hayami, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2013, **23**, 186–192.
- 183 H. S. Scott, C. J. Gartshore, S.-X. Guo, B. Moubarak, A. M. Bond, S. R. Batten, K. S. Murray, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 15212–15220.
- 184 D. Shao, L. Shi, L. Yin, B.-L. Wang, Z.-X. Wang, Y.-Q. Zhang, X.-Y. Wang, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 7986–7991.
- 185 R. F. Higgins, B. N. Livesay, T. J. Ozumerzifon, J. P. Joyce, A. K. Rappé, M. P. Shores, *Polyhedron*, 2018, **143**, 193–200.
- 186 Y. Guo, X.-L. Yang, R.-J. Wei, L.-S. Zheng, J. Tao, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7670–7672.
- 187 R. G. Miller, S. Brooker, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 5398–5409.
- 188 Y. Zhang, K. L. M. Harriman, G. Brunet, A. Pialat, B. Gabidullin, M. Murugesu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 1212–1223.
- 189 K. Pringouri, M. U. Anwar, L. Mansour, N. Douppnik, Y. Beldjoudi, E. L. Gavey, M. Pilkington, J. M. Rawson, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 15725–15736.
- 190 C. Plenck, J. Krause, E. Rentschler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 370–374.
- 191 K. Mitsumoto, T. Shiga, M. Nakano, M. Nihei, H. Nishikawa, H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 4851–4855.
- 192 S. Ghosh, S. Kamilya, M. Das, S. Mehta, M.-E. Boulon, I. Nemec, M. Rouzières, R. Herchel, A. Mondal, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 7067–7081.



- 193 M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Gómez-Ruiz, *SHAPE program*, Departament de Química Física, Departament de Química Inorgànica,, Institut de Química Teòrica i Computacional - Universitat de Barcelona, Barcelona.
- 194 D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1755–1763.
- 195 E. M. Zueva, E. R. Ryabikh, S. A. Borshch, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 11143–11151.
- 196 Cotton, *Advanced Inorg. Chem.*, 6th Ed, Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- 197 J. Krzystek, D. C. Swenson, S. A. Zvyagin, D. Smirnov, A. Ozarowski, J. Telser, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5241–5253.
- 198 J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3927–3929.
- 199 F. Habib, O. R. Luca, V. Vieru, M. Shiddiq, I. Korobkov, S. I. Gorelsky, M. K. Takase, L. F. Chibotaru, S. Hill, R. H. Crabtree, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11290–11293.
- 200 Y. D. M. Champouret, J.-D. Maréchal, R. K. Chaggar, J. Fawcett, K. Singh, F. Maseras, G. A. Solan, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 75–85.
- 201 R. Boča, L. Dlháň, W. Linert, H. Ehrenberg, H. Fuess, W. Haase, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **307**, 359–366.
- 202 C. Rajnák, F. Varga, J. Titiš, J. Moncol, R. Boča, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 1915–1922.
- 203 R. Cariou, J. J. Chirinos, V. C. Gibson, G. Jacobsen, A. K. Tomov, G. J. P. Britovsek, A. J. P. White, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9039–9045.
- 204 A. K. Mondal, T. Goswami, A. Misra, S. Konar, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 6870–6878.
- 205 B. Brachňáková, S. Matejová, J. Moncol, R. Herchel, J. Pavlik, E. Moreno-Pineda, M. Ruben, I. Šalitroš, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 1249–1264.
- 206 Y. Cui, Y. Xu, X. Liu, Y. Li, B.-L. Wang, Y. Dong, W. Li, S. Lei, *Chem-Asian J.*, 2019, **14**, 2620–2628.
- 207 C. Rajnák, J. Titiš, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boča, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8200–8202.
- 208 C. Rajnák, J. Titiš, J. Miklovič, G. E. Kostakis, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boča, *Polyhedron*, 2017, **126**, 174–183.
- 209 I. Nemec, H. Liu, R. Herchel, X. Zhang, Z. Trávníček, *Synth. Metal.*, 2016, **215**, 158–163.
- 210 F.-H. Zhao, X.-M. Jia, Y.-C. He, L.-W. Huang, X.-Q. Yan, Z.-L. Li, J.-X. Li, R. Feng, J.-M. You, *Polyhedron*, 2019, **173**, 114124.
- 211 D. Shao, L.-D. Deng, L. Shi, D.-Q. Wu, X.-Q. Wei, S.-R. Yang, X.-Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 3862–3867.
- 212 J. England, E. Bill, T. Weyhermüller, F. Neese, M. Atanasov, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 12002–12018.
- 213 J. Palion-Gazda, B. Machura, R. Kruszynski, T. Grancha, N. Moliner, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 6281–6296.
- 214 R. Rabelo, A. K. Valdo, C. Robertson, J. A. Thomas, H. O. Stumpf, F. T. Martins, E. F. Pedroso, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 6911–6921.
- 215 S. Dhers, H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **296**, 24–44.
- 216 M. Wang, X. Gou, W. Shi, P. Cheng, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 11000–11012.
- 217 S. Hayami, K. Hashiguchi, G. Juhász, M. Ohba, H. Ōkawa, Y. Maeda, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, K. Inoue, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 4124–4126.
- 218 J. Boeckmann, C. Näther, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 11019–11026.
- 219 M. Rams, A. Jochim, M. Böhme, T. Lohmiller, M. Ceglarska, M. M. Rams, A. Schnegg, W. Plass, C. Näther, *Chem-Eur. J.*, 2020, **26**, 2837–2851.
- 220 S. Wöhlert, T. Fic, Z. Tomkowicz, S. G. Ebbinghaus, M. Rams, W. Haase, C. Näther, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12947–12957.
- 221 T.-F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y.-Z. Zhang, H.-L. Sun, G. Su, Y.-J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13976–13977.
- 222 N. Ishii, Y. Okamura, S. Chiba, T. Nogami, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 24–25.
- 223 N. Ishii, T. Ishida, T. Nogami, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3837–3839.
- 224 C.-I. Yang, P.-H. Chuang, K.-L. Lu, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4445–4447.
- 225 Y.-Z. Zheng, M.-L. Tong, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6310–6314.
- 226 X.-M. Zhang, Y.-Q. Wang, K. Wang, E.-Q. Gao, C.-M. Liu, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1815–1817.
- 227 X.-M. Zhang, K. Wang, Y.-Q. Wang, E.-Q. Gao, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 12742–12749.
- 228 F. Zhao, Z.-P. Dong, Z.-L. Liu, Y.-Q. Wang, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 6958–6963.

- 229 S. C. Dhara, *Indian J Chem*, 1970, **8**, 193–194.
- 230 L. S. Hollis, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4293–4299.
- 231 P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2888–2897.
- 232 A. M. Heyns, G. J. van Schalkwyk, *Spectrochim. Acta A: Mol. Spectrosc.*, 1973, **29**, 1163–1175.
- 233 G. A. Lawrance, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 17–33.
- 234 M. Aresta, E. Quaranta, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **488**, 211–222.
- 235 L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 1069–1072.
- 236 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- 237 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Revision B.01*, 2016.
- 238 C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 239 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 240 F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 241 *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 134105.
- 242 D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 123–141.
- 243 N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1164–1175.
- 244 L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.*, 2007, **0**, 955–964.
- 245 A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron*, 2015, **90**, 47–57.
- 246 D. E. Janzen, K. R. Mann, *J. Chem. Crystallogr.*, 2013, **43**, 292–298.
- 247 B. Z. Momeni, F. Rahimi, S. M. Jebraeil, J. Janczak, *J. Mol. Struct.*, 2017, **1150**, 196–205.
- 248 A. Kobayashi, S. Oizumi, Y. Shigeta, M. Yoshida, M. Kato, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 17485–17494.
- 249 H.-H. Zou, L. Wang, Z.-X. Long, Q.-P. Qin, Z.-K. Song, T. Xie, S.-H. Zhang, Y.-C. Liu, B. Lin, Z.-F. Chen, *Eur. J. Med. Chem.*, 2016, **108**, 1–12.
- 250 A. Maroń, A. Szłapa, K. Czerwińska, J. G. Małecki, S. Krompiec, B. Machura, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 5528–5536.
- 251 A. Maroń, K. Czerwińska, J. G. Małecki, B. Machura, A. Szłapa-Kula, S. Krompiec, *ChemistrySelect*, 2017, **2**, 1071–1078.
- 252 A. Han, P. Du, Z. Sun, H. Wu, H. Jia, R. Zhang, Z. Liang, R. Cao, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3338–3344.
- 253 A. J. Goshe, I. M. Steele, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 444–451.
- 254 S. D. Cummings, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 449–478.
- 255 I. Eryazici, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1834–1895.
- 256 M. C. Gimeno, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Manso, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, M.-T. Tena, D. P. Day, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 10667–10677.
- 257 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441–451.

- 258 B. Pitteri, G. Marangoni, F. Visentin, T. Bobbo, V. Bertolasi, P. Gilli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 677–682.
- 259 H. B. Friedrich, G. E. M. Maguire, B. S. Martincigh, M. G. McKay, L. K. Pietersen, *Acta Cryst. E*, 2008, **64**, m1240–m1240.
- 260 V. Gomez, M. C. Hardwick, C. Hahn, *J. Chem. Crystallogr.*, 2012, **42**, 824–831.
- 261 R. Corbo, T. P. Pell, B. D. Stringer, C. F. Hogan, D. J. D. Wilson, P. J. Barnard, J. L. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12415–12421.
- 262 S. Iwashita, Y. Saito, H. Ohtsu, K. Tsuge, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 15719–15722.
- 263 U. Sampath, W. C. Putnam, T. A. Osiek, S. Touami, J. Xie, D. Cohen, A. Cagnolini, P. Droege, D. Klug, C. L. Barnes, A. Modak, J. K. Bashkin, S. S. Jurisson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, **0**, 2049–2058.
- 264 T. M. Klapötke, B. Krumm, J.-C. Galvez-Ruiz, H. Nöth, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9625–9627.
- 265 F. Mendizabal, P. Pykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 900–905.
- 266 T. Rojo, J. L. Mesa, M. I. Arriortua, J. M. Savariault, J. Galy, G. Villeneuve, D. Beltran, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3904–3911.
- 267 F. M. Bohnen, R. Goddard, A. B. E. Minidis, A. Alexakis, A. Pfaltz, *Acta Cryst. C*, 1997, **53**, 1236–1238.
- 268 V. Chaurin, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 1740–1744.
- 269 W. Fang, C. Liu, J. Chen, Z. Lu, Z.-M. Li, X. Bao, T. Tu, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4267–4270.
- 270 E. W. Dahl, N. K. Szymczak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 3101–3105.
- 271 N. Kozlyuk, T. Lopez, P. Roth, J. H. Acquaye, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **428**, 176–184.
- 272 B. Le Gall, F. Conan, N. Cosquer, J.-M. Kerbaol, M. M. Kubicki, E. Vigier, Y. Le Mest, J. Sala Pala, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **324**, 300–308.
- 273 T. Rojo, M. Vlasse, D. Beltran-Porter, *Acta Cryst. C*, 1983, **39**, 194–199.
- 274 X. Feng, Z. Yang, X.-H. Li, Z. Krist. - New Cryst. St., 2019, **234**, 483–484.
- 275 T.-H. Huang, M.-H. Zhang, C.-Y. Gao, L.-T. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **408**, 91–95.
- 276 J. E. Beves, E. C. Constable, S. Decurtins, E. L. Dunphy, C. E. Housecroft, T. D. Keene, M. Neuburger, S. Schaffner, J. A. Zampese, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 2406–2416.
- 277 H. R. Khavasi, M. Esmaeili, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 4369–4377.
- 278 P. A. Thornley, J. C. Starkey, R. Zibaseresht, M. I. J. Polson, J. L. Wikaira, R. M. Hartshorn, *J. Coord. Chem.*, 2011, **64**, 145–158.
- 279 H. R. Khavasi, M. Esmaeili, *Langmuir*, 2019, **35**, 4660–4671.
- 280 D. Xia, L. Liu, X. Ma, J. Ma, J. Yao, Z. Krist. - New Cryst. St., 2014, **227**, 133–134.
- 281 S. Bhowmik, B. N. Ghosh, K. Rissanen, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, **12**, 8836–8839.
- 282 H. R. Khavasi, E. Jelokhani, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 6638–6643.
- 283 N. Wang, F.-F. Chang, Y.-X. Peng, H.-F. Qian, W. Huang, *J. Coord. Chem.*, 2016, **69**, 3638–3649.
- 284 K. Suntharalingam, A. J. P. White, R. Vilar, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8371–8380.
- 285 W.-G. Jia, M. Li, X.-T. Zhi, L.-L. Gao, J. Du, *J. Mol. Struct.*, 2020, **1217**, 128349.
- 286 L. Li, Y. Z. Zhang, C. Yang, E. Liu, J. C. Fetting, G. Zhang, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1110**, 19–23.
- 287 G. Zhang, J. Tan, Y. Z. Zhang, C. Ta, S. Sanchez, S.-Y. Cheng, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **435**, 147–152.
- 288 E. C. Constable, K. Harris, C. E. Housecroft, M. Neuburger, J. A. Zampese, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 11441–11450.
- 289 D. J. Bray, J. K. Clegg, K. A. Jolliffe, L. F. Lindoy, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 6476–6482.
- 290 F. Pezet, I. Sasaki, J.-C. Daran, J. Hydrio, H. Aït-Haddou, G. Balavoine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, **2001**, 2669–2674.
- 291 C.-T. Yeung, W.-S. Lee, C.-S. Tsang, S.-M. Yiu, W.-T. Wong, W.-Y. Wong, H.-L. Kwong, *Polyhedron*, 2010, **29**, 1497–1507.
- 292 P. Bulsink, A. Al-Ghamdi, P. Joshi, I. Korobkov, T. Woo, D. Richeson, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 8885–8896.
- 293 P. A. Anderson, F. R. Keene, E. Horn, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, 1990, **4**, 523–533.
- 294 E. R. Civitello, P. S. Dragovich, T. B. Karpishin, S. G. Novick, G. Bierach, J. F. O’Connell, T. D. Westmoreland, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 237–241.
- 295 V. Fernández-Moreira, F. L. Thorp-Greenwood, R. J. Arthur, B. M. Kariuki, R. L. Jenkins, M. P. Coogan, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 7493–7503.
- 296 H. Kooijman, A. L. Spek, A. Mulder, D. N. Reinhoudt, *CCDC 666468: Experimental Crystal Structure Determination*, 2008.

- 297 M. Małecka, B. Machura, A. Świtlicka, S. Kotowicz, G. Szafraniec-Gorol, M. Siwy, M. Szalkowski, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, *Spectrochim. Acta A* 2020, **231**, 118124.
- 298 A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Activation, Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Springer Netherlands, 2000.
- 299 U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé, E. L. Pires, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **211**, 1–17.
- 300 G. B. Shul'pin, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2009, **6**, 95–104.
- 301 G. B. Shul'pin, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 4217–4228.
- 302 Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5, 5th Ed., Wiley.
- 303 *Industrial Organic Chemicals*, 3rd Ed., Wiley.
- 304 M. E. Dry, *Appl. Catal. A: General*, 1999, **189**, 185–190.
- 305 Y. Su, X. Sun, G. Wu, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2013, **52**, 9808–9812.
- 306 T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3037–3058.
- 307 C. Di Nicola, Y. Yu. Karabach, A. M. Kirillov, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 221–230.
- 308 M. V. Kirillova, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, O. Y. Lyakin, A. M. Kirillov, E. P. Talsi, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Catal.*, 2009, **268**, 26–38.
- 309 M. N. Kopylovich, A. C. C. Nunes, K. T. Mahmudov, M. Haukka, T. C. O. M. Leod, L. M. D. R. S. Martins, M. L. Kuznetsov, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 2822–2836.
- 310 A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 2741–2759.
- 311 M. Sutradhar, E. C. B. A. Alegria, M. F. C. Guedes da Silva, C.-M. Liu, A. J. L. Pombeiro, *Molecules*, 2018, **23**, 2699.
- 312 G. B. Shulpin, A. N. Druzhinina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1992, **47**, 207–211.
- 313 G. B. Shulpin, G. V. Nizova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1992, **48**, 333–338.
- 314 G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2002, **189**, 39–66.
- 315 G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, P. V. Petrovskiy, *Appl. Organomet. Chem.*, 2010, **24**, 464–472.
- 316 G. B. Shul'pin, *Catalysts*, 2016, **6**, 50.
- 317 A. J. L. Pombeiro, M. de F. C. G. da Silva, *Alkane Functionalization*, Wiley, 2019.
- 318 D. S. Nesterov, E. N. Chygorin, V. N. Kokozay, V. V. Bon, R. Boča, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, J. Jezierska, A. Ozarowski, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 9110–9122.
- 319 G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, G. V. Nizova, G. Süss-Fink, S. Stanislas, A. Kitaygorodskiy, V. S. Kulikova, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 1351–1371.
- 320 G. B. Shul'pin, C. C. Golfeto, G. Süss-Fink, L. S. Shul'pina, D. Mandelli, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 4563–4567.
- 321 D. Mandelli, K. C. Chiacchio, Y. N. Kozlov, G. B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 6693–6697.
- 322 I. Gryca, B. Machura, J. G. Małecki, L. S. Shul'pina, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 5759–5776.
- 323 A. N. Kulakova, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, N. S. Ikonnikov, A. N. Bilyachenko, Y. N. Kozlov, G. B. Shul'pin, *Catalysts*, 2019, **9**, 154.
- 324 G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, Y. N. Kozlov, L. Gonzalez Cuervo, G. Süss-Fink, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 317–332.
- 325 G. B. Shul'pin, *J. Chem. Res.*, 2002, **2002**, 351–353.
- 326 G. B. Shul'pin, A. E. Shilov, G. Süss-Fink, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 7253–7256.
- 327 G. B. Shul'pin, M. G. Matthes, V. B. Romakh, M. I. F. Barbosa, J. L. T. Aoyagi, D. Mandelli, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 2143–2152.
- 328 G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, S. N. Kholuiskaya, M. I. Plieva, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2009, **299**, 77–87.
- 329 G. B. Shul'pin, D. S. Nesterov, L. S. Shul'pina, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, 2017, **455**, 666–676.
- 330 T. Klemens, *Karbonyłowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w aspekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych*. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski, 2020.
- 331 J. E. Yarnell, J. C. Deaton, C. E. McCusker, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7820–7830.
- 332 J. E. Yarnell, K. A. Wells, J. R. Palmer, J. M. Breaux, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. B*, 2019, **123**, 7611–7627.

- 333 K. A. Walters, K. D. Ley, C. S. P. Cavalaheiro, S. E. Miller, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, A. P. Bussandri, H. van Willigen, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8329–8342.
- 334 A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 1984.
- 335 L. Rodríguez, M. Ferrer, O. Rossell, F. J. S. Duarte, A. Gil Santos, J. C. Lima, *Journal of Photochemistry, Photobiology A: Chemistry*, 2009, **204**, 174–182.
- 336 R. Fernández-Terán, L. Sévery, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 3, 1334–1343.
- 337 K. A. Wells, J. E. Yarnell, J. R. Palmer, T. S. Lee, C. M. Papa, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 8259–8271.
- 338 L. Xiao, Y. Xu, M. Yan, D. Galipeau, X. Peng, X. Yan, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 9090–9097.
- 339 A. A. Edwards, B. D. Alexander, in *Encyclopedia of Spectroscopy, Spectrometry (Third Edition)*, eds. J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal, Academic Press, Oxford, 2017, p. 511–519.
- 340 L. D. Ramos, R. N. Sampaio, F. F. de Assis, K. T. de Oliveira, P. Homem-de-Mello, A. O. T. Patrocínio, K. P. M. Frin, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11688–11698.
- 341 D. J. Stufkens, *Comm. Inorg. Chem.*, 1992, **13**, 359–385.
- 342 A. Cannizzo, A. M. Blanco-Rodríguez, A. El Nahhas, J. Šebera, S. Záliš, A. Vlček, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8967–8974.
- 343 A. El Nahhas, A. Cannizzo, F. van Mourik, A. M. Blanco-Rodríguez, S. Záliš, A. Vlček, M. Chergui, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 6361–6369.
- 344 A. El Nahhas, C. Consani, A. M. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Záliš, M. Chergui, A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2932–2943.
- 345 A. M. Maroń, A. Szlapa-Kula, M. Matussek, R. Kruszynski, M. Siwy, H. Janeczek, J. Grzelak, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 4441–4453.
- 346 A. El Nahhas, A. Cannizzo, F. van Mourik, A. M. Blanco-Rodríguez, S. Záliš, A. Vlček, M. Chergui, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 6361–6369.
- 347 P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 8895–8999.
- 348 N. Thejo Kalyani, S. J. Dhoble, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, **16**, 2696–2723.
- 349 S. T. Liddle, J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6655–6669.
- 350 A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2012.
- 351 P. L. Scott, C. D. Jeffries, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 32–51.
- 352 P. I. Girginova, L. C. J. Pereira, J. T. Coutinho, I. C. Santos, M. Almeida, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 1897–1905.
- 353 L. Tesi, A. Lunghi, M. Atzori, E. Lucaccini, L. Sorace, F. Totti, R. Sessoli, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 16635–16643.
- 354 S.-Q. Wu, Y. Miyazaki, M. Nakano, S.-Q. Su, Z.-S. Yao, H.-Z. Kou, O. Sato, *Chem–Eur. J.*, 2017, **23**, 10028–10033.
- 355 C. Rajnák, R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **436**, 213808.

## 14. Życiorys oraz dorobek naukowy autorki

### Wykształcenie:

#### 2015 – obecnie

Uniwersytet Śląski w Katowicach - chemia - doktorat

Temat: "Związki koordynacyjne wybranych jonów metali przejściowych z ligandami triiminowymi – synteza, struktura, właściwości fotoluminescencyjne i magnetyczne oraz aktywność katalityczna i biologiczna"

#### 2016 – 2017

Wyższa Szkoła Humanitas w Sosnowcu - przygotowanie pedagogiczne – studia podyplomowe

#### 2013 – 2015

Uniwersytet Śląski w Katowicach - chemia - magister

Temat: "Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe polimerów koordynacyjnych miedzi(II) opartych na łączniku azydkowym"

#### 2010 – 2013

Uniwersytet Śląski w Katowicach - chemia - licencjat

Temat: "Spektroskopia EPR związków kompleksowych miedzi(II)"

#### 2006 – 2010

V Liceum Ogólnokształcące im. Jana Zamoyskiego w Dąbrowie Górniczej – profil biologiczno-chemiczny

### Publikacje:

**Sumaryczny Impact Factor:** 82,785

**Indeks Hirsha:** 9 (wg bazy Web of Knowledge dnia 21.05.2021)

**Suma cytowań:** 201

**Suma cytowań bez autocytowań:** 173

*Prace naukowe, w których opublikowano wyniki badań zawarte w niniejszej rozprawie doktorskiej oznakowano kolorem fioletowym.*

1. A. Maroń, A. Szłapa, **K. Czerwińska**, J. G. Małecki, S. Krompiec, B. Machura, Solid-state and solution photoluminescence of platinum(II) complexes with 4'-substituted terpyridine ligands – structural, spectroscopic and electrochemical studies, *CrystEngComm*, **18**, 2016, 5528–5536
2. A. Świtlicka, **K. Czerwińska**, B. Machura, M. Penkala, A. Bieńko, D. Bieńko, W. Zierkiewicz, Thiocyanate copper complexes with pyrazole-derived ligands - synthesis, crystal structures, DFT calculations and magnetic properties, *CrystEngComm*, **18**, 2016, 9042–9055
3. I. Nawrot, **K. Czerwińska**, B. Machura, R. Kruszynski, Synthesis, structural diversity and luminescent properties of cadmium(II) coordination assemblies with 2-(2-aminophenyl)-1H-benzimidazole and pseudohalide ions, *Journal of Luminescence*, **181**, 2017, 103–113
4. A. Maroń, **K. Czerwińska**, J.G. Małecki, B. Machura, A. Szłapa-Kula, S. Krompiec, Chloride Platinum(II) Coordination Compounds with 4'-Substituted Terpyridine Ligands as Donor-Acceptor-Donor Systems - Structural, Electrochemical and Luminescence Studies, *Chemistry Select*, **2**, 2017, 1071–1078
5. **K. Czerwińska**, M. Golec, M. Skonieczna, J. Palion, D. Zygadło, A. Szłapa, S. Krompiec, B. Machura, A. Szurko, Cytotoxic gold(III) complexes incorporating 2,2':6',2''-terpyridine ligand

- framework - the impact of the substituent in 4'-position of terpy ring, *Dalton Transactions*, **46**, 2017, 3381–3392
6. **K. Czerwińska**, B. Machura, S. Kula, S. Krompiec, K. Erfurt, C. Rodrigues, A. Fernandes, L.S. Shul'pina, N.S. Ikonnikov, G.B. Shul'pin, Copper(II) complexes of functionalized 2,2':6',2''-terpyridines and 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine. Structure, spectroscopy, cytotoxicity and catalytic activity, *Dalton Transactions*, **46**, 2017, 9591–9604
  7. T. Klemens, **K. Czerwińska**, A. Szłapa-Kula, S. Kula, A. Switlicka, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, S. Krompiec, K. Smolarek, S. Mackowski, W. Danikiewicz, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, Synthesis, spectroscopic, electrochemical and computational studies of rhenium(I) tricarbonyl complexes based on bidentate-coordinated 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine derivatives, *Dalton Transactions*, **46**, 2017, 9605–9620
  8. I. Gryca, **K. Czerwińska**, A. Maroń, B. Machura, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, K. Smolarek, S. Maćkowski, Cyclometalated alkynylgold(III) complexes of 2-phenylpyridine and 2-(p-tolyl)-pyridine – Synthesis, photophysical and electroluminescence properties, *Journal of Luminescence*, **198**, 2018, 251–259
  9. I. Gryca, **K. Czerwińska**, B. Machura, A. Chrobok, L. S. Shul'pina, M. L. Kuznetsov, D. S. Nesterov, Y. N. Kozlov, A. J. L. Pombeiro, I. A. Varyan, G. B. Shul'pin, High Catalytic Activity of Vanadium Complexes in Alkane Oxidations with Hydrogen Peroxide: An Effect of 8-Hydroxyquinoline Derivatives as Noninnocent Ligands, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**, 4, 1824–1839
  10. A. Maroń, **K. Czerwińska**, B. Machura, L. R. Raposo, C. Rodrigues, A. Fernandes, J. Malecki, A. Szłapa-Kula, S. Kula, S. Krompiec, Spectroscopy, electrochemistry and antiproliferative properties of Au(III), Pt(II) and Cu(II) complexes bearing modified 2,2':6',2''-terpyridine ligands. Impact of metal center and substituent incorporated into terpy framework, *Dalton Transactions*, 2018, **47**, 6444–6463
  11. **K. Choroba**, S. Kula, A. Maroń, B. Machura, J. Małecki, A. Szłapa-Kula, M. Siwy, J. Grzelak, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, Aryl substituted 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridines – excited-state characterization and potential for OLEDs, *Dyes and Pigments*, 2019, **169**, 89–104
  12. **K. Choroba**, B. Machura, S. Kula, L. R. Raposo, A. R. Fernandes, R. Kruszynski, K. Erfurt, L. S. Shul'pina, Y. N. Kozlov, G. B. Shul'pin, Copper(II) complexes with 2,2':6',2''-terpyridine, 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine and 2,6-di(pyrazin-2-yl)pyridine substituted with quinolines. Synthesis, structure, antiproliferative activity, and catalytic activity in the oxidation of alkanes and alcohols with peroxides, *Dalton Transactions*, 2019, **48**, 12656–12673
  13. **K. Choroba**, B. Machura, L. R. Raposo, J. G. Małecki, S. Kula, M. Pająk, K. Erfurt, A. M. Maroń, A. R. Fernandes, Platinum(II) complexes showing high cytotoxicity toward A2780 ovarian carcinoma cells, *Dalton Transactions*, 2019, **48**, 13081–13093
  14. S. Altmann, **K. Choroba**, M. Skonieczna, D. Zygadło, M. Raczyńska-Szajgin, A. Maroń, J. G. Małecki, A. Szłapa-Kula, M. Tomczyk, A. Ratuszna, B. Machura, A. Szurko, Platinum(II) coordination compounds with 4'-pyridyl functionalized 2,2':6',2''-terpyridines as an alternative to enhanced chemotherapy efficacy and reduced side-effects, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2019, **201**, 110809
  15. A. Świtlicka, **K. Choroba**, A. Szłapa-Kula, B. Machura, K. Erfurt, Experimental and theoretical insights into spectroscopy and electrochemistry of Re(I) carbonyl with oxazoline-based ligand, *Polyhedron*, 2019, **171**, 551–558



16. J. Palion-Gazda, **K. Choroba**, B. Machura, A. Świtlicka, R. Kruszyński, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, Influence of the pyrazine substituent on the structure and magnetic properties of dicyanamide-bridged cobalt(II) complexes, *Dalton Transactions*, 2019, **48**, 17266–17280
17. A. M. Maron, **K. Choroba**, T. Pedzinski, B. Machura, Towards better understanding of photophysics of platinum(II) coordination compounds with anthracene and pyrene substituted 2,6-bis(thiazol-2-yl)pyridines, *Dalton Transactions*, 2020, **49**, 13440–13448
18. **K. Choroba**, L. R. Raposo, J. Palion-Gazda, E. Malicka, K. Erfurt, B. Machura, A. R. Fernandes, *In vitro* antiproliferative effect of vanadium complexes bearing 8-hydroxyquinoline-based ligands - the substituent effect, *Dalton Transactions*, 2020, **49**, 6596–6606
19. A. M. Maroń, **K. Choroba**, J. G. Małecki, S. Kula, E. Malicka, Platinum(II) coordination compound with 4'-[4-(dimethylamino)phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine - the new insight into the luminescence behavior and substituent effect, *Polyhedron*, 2020, **182**, 114502
20. **K. Choroba**, B. Machura, A. Szłapa-Kula, J. G. Małecki, L. Raposo, C. Roma-Rodrigues, S. Cordeiro, P. V. Baptista, A. R. Fernandes, Square planar Au(III), Pt(II) and Cu(II) complexes with quinoline-substituted 2,2':6',2''-terpyridine ligands: from *in vitro* to *in vivo* biological properties, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2021, **218**, 113404
21. **K. Choroba**, A. Maroń, A. Świtlicka, A. Szłapa-Kula, M. Siwy, J. Grzelak, S. Maćkowski, T. Pedzinski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, Carbazole effect on ground- and excited-state properties of rhenium(I) carbonyl complexes with extended terpy-like ligands, *Dalton Transactions*, 2021, **50**, 3943–3958
22. **K. Choroba**, S. Kotowicz, A. Maroń, A. Świtlicka, A. Szłapa-Kula, M. Siwy, J. Grzelak, K. Sulowska, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, Ground- and excited-state properties of Re(I) carbonyl complexes - effect of triimine ligand core and appended heteroaromatic groups, *Dyes and Pigments*, 2021, *Accepted Manuscript* doi:10.1016/j.dyepig.2021.109472

### **Konferencje naukowe:**

1. XXth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, 5-9 grudnia 2016, wygłoszenie prezentacji ustnej: “*Gold(III) complexes with 2,2'-6'2''-terpyridine derivatives – promising antitumor compounds*”
2. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa Pomiędzy Naukami, Chorzów, 15 września 2017, wygłoszenie prezentacji ustnej: „*Koordynacyjne związki miedzi(II) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny i 2,6-di(tiazo-2-ylo)pirydyny w aspekcie badań strukturalnych, katalitycznych i biologicznych*”
3. VII Ogólnopolska Konferencja Pomiędzy Naukami, Chorzów, 14 września 2018, plakat: „*Wstępne badania strukturalne i spektroskopowe [AuCl(2-quin-terpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CN – związku o potencjalnych właściwościach przeciwnowotworowych*”
4. InterNanoPoland 2019, Katowice, 16–17 października 2019, plakat: “*Rhenium(I) carbonyl complexes bearing Donor–Acceptor ligands as potential active layers for OLED technology*”

### **Staże i warsztaty:**

**2015.07 – 2015.09**

Staż w Pracowni Materiałów Polimerowych dla Optoelektroniki i Optyki Nieliniowej  
*Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN Zabrze*

**2016.11**

IV Warsztaty Organicznej Drukowanej i Elastycznej Elektroniki  
*Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny*

### **Udział w projektach naukowych:**

Projekt NCBiR nr PBS2/A5/40/2014 ORGANOMET

*"Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki"* – wykonawca

Konsorcjum realizujące: Instytut Metali Nieżelaznych z Gliwic, Uniwersytet Śląski w Katowicach, UAM w Poznaniu, UMK w Toruniu, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu, Syntal Chemicals Sp. z o.o. w Gliwicach, kierownik zadania nr 4: prof. dr hab. Barbara Machura

Projekt NCN OPUS 2017/25/B/ST5/01611

*"Od nowych kompleksów renu(I) z ligandami triiminowymi do efektywniejszych materiałów foto- i elektroluminescencyjnych"* – wykonawca

Uniwersytet Śląski w Katowicach, kierownik projektu: prof. dr hab. Barbara Machura

### **Stypendia:**

Stypendium Rektora dla najlepszego doktoranta w latach **2016/2017, 2017/2018** oraz **2018/2019**

***ANEKS***

PLATYNA

Tabela S1. Parametry krystalograficzne związków Pt(II).

Związek	Pt2	Pt3	Pt4	Pt5	Pt6	Pt7	Pt8
	[PtCl(bithio-terpy)]Cl (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO · 2H <sub>2</sub> O	[PtCl(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)](BPh <sub>4</sub> )	[PtCl(4-CH <sub>3</sub> O-naph-terpy)](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	[PtCl(2-py-terpy)] (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	[PtCl(3-py-terpy)] (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	[PtCl(2-quin-terpy)] (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	[PtCl(btp-terpy)] (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )
Wzór sumaryczny	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> PtCl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> PtClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> B	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> PtClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> PtClF <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> PtClF <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> PtClF <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> PtClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Masa molowa [g/mol]	777,64	930,19	769,05	689,96	689,96	740,02	745,05
Temperatura [K]	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Trójskośny	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P1	P1	P2 <sub>1</sub> /c	P1	P1	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
Parametry sieciowe [Å, °]	a <sub>0</sub> = 10,8003(3) b <sub>0</sub> = 11,6066(3) c <sub>0</sub> = 12,2323(4) α = 76,308(3) β = 86,990(3) γ = 66,462(3)	a <sub>0</sub> = 7,8085(3) b <sub>0</sub> = 15,6671(7) c <sub>0</sub> = 17,1368(5) α = 77,338(3) β = 89,736(3) γ = 76,579(4)	a <sub>0</sub> = 11,8647(7) b <sub>0</sub> = 14,5225(8) c <sub>0</sub> = 15,1167(7)  β = 94,526(5)	a <sub>0</sub> = 7,8189(3) b <sub>0</sub> = 10,9006(4) c <sub>0</sub> = 13,7527(5) α = 106,388(3) β = 95,942(3) γ = 102,559(3)	a <sub>0</sub> = 7,7706(5) b <sub>0</sub> = 10,7776(12) c <sub>0</sub> = 14,2210(11) α = 108,343(9) β = 92,338(6) γ = 106,528(8)	a <sub>0</sub> = 7,02890(18) b <sub>0</sub> = 16,7405(4) c <sub>0</sub> = 20,3049(7)  β = 95,322(3)	a <sub>0</sub> = 16,2788(13) b <sub>0</sub> = 7,0245(7) c <sub>0</sub> = 21,716(2)  β = 98,966(7)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	1364,32(8)	1987,24(14)	2596,6(2)	1080,47(7)	1072,59(17)	2378,92(12)	2452,9(4)
Liczba Z	2	2	4	2	2	4	4
Gęstość obliczona [mg/m <sup>3</sup> ]	1,893	1,555	1,967	2,121	2,136	2,066	2,018
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	5,601	3,640	5,650	6,773	6,823	6,160	6,056
F(000)	760	928	1488	660	660	1424	1432
Wymiary monokryształu [mm]	0,10×0,09×0,03	0,30×0,08×0,06	0,08×0,07×0,04	0,24×0,17×0,06	0,24×0,14×0,05	0,07×0,11×0,23	0,12×0,10×0,04
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3,37 – 25,05	3,35 – 29,51	3,29 – 29,34	3,25 – 29,37	3,34 – 29,48	3,4 – 25,24	3,36 – 25,05
Zakres wskaźników Millera	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 22	-16 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 17 -20 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 18	-8 ≤ h ≤ 9 -23 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 28	-19 ≤ h ≤ 19 -8 ≤ k ≤ 8 -20 ≤ l ≤ 25
Zebrane refleksy	10514	23654	14217	19951	10349	16071	14019
Refleksy niezależne	4816 (R <sub>int</sub> = 0,0643)	9487 (R <sub>int</sub> = 0,050)	6152 (R <sub>int</sub> = 0,084)	5372 (R <sub>int</sub> = 0,0543)	5097 (R <sub>int</sub> = 0,0664)	5695 (R <sub>int</sub> = 0,0303)	4335 (R <sub>int</sub> = 0,0367)
Kompletność do 2θ [%]	99,7	99,8	99,4	99,8	99,8	99,7	99,7
Min. i max. absorpcji	0,4866 i 1,000	0,375 i 1,000	0,0271 i 1,000	0,287 i 1,000	0,137 i 1,000	0,517 i 1,000	0,448 i 1,000
Dane/parametry uściślane/parametry	4816/0/339	9487/0/544	6152/0/362	5372/0/307	5097/0/307	5695/0/343	4335/0/334
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	0,996	1,016	0,900	1,030	0,997	1,065	1,041
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0,0389, wR <sub>2</sub> = 0,0701	R <sub>1</sub> = 0,0459 wR <sub>2</sub> = 0,0949	R <sub>1</sub> = 0,0506 wR <sub>2</sub> = 0,0717	R <sub>1</sub> = 0,0424 wR <sub>2</sub> = 0,1007	R <sub>1</sub> = 0,0657 wR <sub>2</sub> = 0,1386	R <sub>1</sub> = 0,0313 wR <sub>2</sub> = 0,0578	R <sub>1</sub> = 0,0288 wR <sub>2</sub> = 0,0631
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0598, wR <sub>2</sub> = 0,0756	R <sub>1</sub> = 0,0664 wR <sub>2</sub> = 0,1061	R <sub>1</sub> = 0,1173 wR <sub>2</sub> = 0,0875	R <sub>1</sub> = 0,0624 wR <sub>2</sub> = 0,0906	R <sub>1</sub> = 0,0954 wR <sub>2</sub> = 0,1563	R <sub>1</sub> = 0,0496 wR <sub>2</sub> = 0,0660	R <sub>1</sub> = 0,0403 wR <sub>2</sub> = 0,0673
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	1,42 i -1,06	1,96 i -1,37	1,67 i -1,29	1,34 i -0,99	3,08 i -2,63	0,64 i -0,87	0,69 i -0,60

**Tabela S2.** Najważniejsze długości wiązań i wartości kątów w związkach Pt(II).

Wiązanie [Å]	Pt2	Pt3	Pt4	Pt5	Pt6	Pt7	Pt8
Pt(1)–N(1)	2,017(5)	2,015(4)	2,006(6)	2,010(5)	2,032(8)	2,016(4)	2,015(4)
Pt(1)–N(2)	1,938(4)	1,943(4)	1,927(5)	1,938(5)	1,947(7)	1,934(3)	1,931(3)
Pt(1)–N(3)	2,019(5)	2,017(4)	2,004(6)	2,014(6)	2,006(8)	2,010(4)	2,018(4)
Pt(1)–Cl(1)	2,2963(15)	2,3010(14)	2,2906(18)	2,3110(16)	2,304(2)	2,3046(10)	2,2961(14)
Kąt [°]	Pt2	Pt3	Pt4	Pt5	Pt6	Pt7	Pt8
N(1)–Pt(1)–N(2)	81,19(19)	80,70(15)	80,7(2)	81,1(2)	81,6(3)	81,45(14)	81,11(15)
N(2)–Pt(1)–N(3)	81,44(19)	80,94(15)	81,7(2)	81,1(2)	81,1(3)	80,83(14)	81,19(15)
N(1)–Pt(1)–N(3)	162,62(18)	161,54(17)	162,4(2)	162,2(2)	162,7(3)	162,28(13)	162,25(15)
Cl(1)–Pt(1)–N(1)	98,83(13)	98,63(12)	99,02(17)	99,29(15)	98,8(2)	99,21(9)	98,57(11)
Cl(1)–Pt(1)–N(2)	179,27(14)	179,01(11)	176,71(17)	177,64(14)	178,5(2)	178,75(10)	179,12(12)
Cl(1)–Pt(1)–N(3)	98,54(14)	99,70(12)	98,58(17)	98,44(14)	98,4(2)	98,51(9)	99,14(11)
C(1)–N(1)–C(5)	118,7(6)	123,8(4)	118,0(6)	117,6(6)	118,0(8)	118,0(4)	118,7(4)
C(6)–N(2)–C(10)	124,0(5)	118,7(4)	122,4(6)	124,3(5)	123,4(7)	123,3(3)	123,1(4)
C(11)–N(3)–C(15)	118,9(5)	119,4(4)	118,6(7)	118,4(6)	119,4(9)	117,6(4)	118,5(4)

Tabela S3. Krótkie wiązania wodorowe w związkach Pt(II).

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D-A [Å]	D-H...A [°]
<b>Pt2</b>				
C(9)-H(9)...S(1)	0,93	2,68	3,089(6)	107,4
<b>Pt3</b>				
(a) = 1+x,y,z				
C(9)-H(9)...N(4) <sup>a</sup>	0,93	2,62	3,548(9)	173,0
C(12)-H(12)...N(4) <sup>a</sup>	0,93	2,56	3,486(10)	175,0
<b>Pt4</b>				
(b) = x, 1/2-y, -1/2+z; (c) = -1+x,y,z				
C(7)-H(7)...Cl(1) <sup>b</sup>	0,93	2,80	3,329(8)	116,8
C(12)-H(12)...O(3) <sup>c</sup>	0,93	2,45	3,236(11)	142,9
C(21)-H(21)...O(1)	0,93	2,36	2,682(10)	100,0
<b>Pt5</b>				
(d) = 2-x, 2-y, 1-z; (e) = x,y, 1+z; (f) = 4-x, 2-y, 1-z; (g) = 2-x, 1-y, -z; (h) = 1-x, 1-y, 1-z				
C(7)-H(7)...N(4)	0,93	2,45	2,769(9)	100,00
C(9)-H(9)...O(1) <sup>d</sup>	0,93	2,39	3,240(10)	152,00
C(13)-H(13)...O(2) <sup>e</sup>	0,93	2,37	3,196(15)	148,00
C(14)-H(14)...F(3) <sup>e</sup>	0,93	2,53	3,432(17)	163,00
C(17)-H(17)...O(1) <sup>d</sup>	0,93	2,48	3,292(11)	146,00
C(20)-H(20)...N(4) <sup>f</sup>	0,93	2,65	3,49(1)	150,80
C(3)-H(3)...O(3) <sup>g</sup>	0,93	2,65	3,30(2)	127,90
C(15)-H(15)...Cl(1) <sup>h</sup>	0,93	2,86	3,564(6)	133,00
<b>Pt6</b>				
(i) = 1-x,-y,-z; (j) = 2-x, 1-y, 1-z; (k) = x,y, -1+z; (l) = -1-x,-y,-z; (m) = 1-x, 1-y, 1-z; (n) = 2-x, 1-y,-z				
C(9)-H(9)...O(1) <sup>i</sup>	0,93	2,35	3,213(13)	154,00
C(1)-H(1)...F(3) <sup>j</sup>	0,93	2,51	3,41(2)	162,00
C(12)-H(12)...O(1) <sup>j</sup>	0,93	2,59	3,437(16)	153,00
C(13)-H(13)...O(3) <sup>k</sup>	0,93	2,37	3,17(2)	144,00
C(17)-H(17)...N(4) <sup>l</sup>	0,93	2,62	3,479(17)	155,00
C(20)-H(20)...O(1) <sup>j</sup>	0,93	2,46	3,325(14)	155,00
C(3)-H(3)...O(2) <sup>m</sup>	0,93	2,65	3,25(2)	123,50
C(15)-H(15)...Cl(1) <sup>n</sup>	0,93	2,83	3,579(9)	138,20
<b>Pt7</b>				
(o) = 2-x, 1-y, 1-z; (p) = 2-x,-y, 1-z				
C(15)-H(15)...O(1) <sup>o</sup>	0,93	2,43	3,0893(1)	128,00
C(22)-H(22)...O(2) <sup>p</sup>	0,93	2,42	3,2842(1)	155,00
<b>Pt8</b>				
(q) = 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; (r) = 1-x, 1-y,-z				
C(2)-H(2)...O(3)	0,93	2,46	3,209(8)	137,7
C(4)-H(4)...O(2) <sup>q</sup>	0,93	2,54	3,219(7)	130,1
C(7)-H(7)...S(1)	0,93	2,73	3,127(5)	106,5
C(9)-H(9)...O(1) <sup>r</sup>	0,93	2,28	3,205(6)	174,5
C(12)-H(12)...O(1) <sup>r</sup>	0,93	2,38	3,307(7)	172,2
C(17)-H(17)...O(1) <sup>r</sup>	0,93	2,37	3,278(7)	166,0

Tabela S4. Krótkie oddziaływania typu  $\pi \cdots \pi$  w związkach Pt(II).

Cg(I)...Cg(J)	Cg(I)...Cg(J) [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
<b>Pt2</b>						
(a) = 1-x, 1-y, -z; (b) = x, -1+y, z; (c) = -x, 2-y,-z;						
Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23);						
Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia						
N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)						
Cg(3)...Cg(6) <sup>a</sup>	3,674(4)	6,2(3)	17,5	21,3	3,423(3)	3,504(2)
Cg(4)...Cg(5) <sup>a</sup>	3,779(4)	1,2(3)	22,7	22,9	3,480(3)	3,485(3)
Cg(4)...Cg(7) <sup>b</sup>	3,815(4)	1,9(4)	21,7	22,8	3,517(3)	-3,543(3)
Cg(5)...Cg(7) <sup>c</sup>	3,897(4)	2,1(3)	29,1	27,1	-3,471(3)	-3,407(3)
<b>Pt4</b>						
(d) = x, 1/2-y, 1/2+z; (e) = -x,-y,-z; (f) = -x,-y,-1-z;						
Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(3) oznacza centroidę pierścienia						
C(20)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24)/C(25); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(5) oznacza centroidę						
pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)						
Cg(2)...Cg(3) <sup>d</sup>	3,912 (5)	7,3(4)	26,43	26,91	3,488(4)	3,503(3)
Cg(4)...Cg(5) <sup>e</sup>	3,941(4)	3,3(4)	26,25	28,73	-3,456(3)	-3,534(3)
Cg(3)...Cg(3) <sup>f</sup>	3,684(4)	0	21,02	21,02	-3,439(3)	-3,439(3)

Pt5						
(g) = 2-x, 1-y, 1-z; (h) = 3-x, 2-y, 1-z; (i) = -1+x, y, z; Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)						
Cg(4)•••Cg(5) <sup>g</sup>	3,789(4)	2,1(3)	26,07	28,07	-3,343(3)	-3,404(3)
Cg(4)•••Cg(6) <sup>h</sup>	3,792(4)	3,8(4)	24,65	25,06	3,435(3)	3,446(3)
Cg(5)•••Cg(6) <sup>i</sup>	3,595(4)	2,3(4)	16,51	16,72	-3,444(3)	3,447(3)
Pt6						
(j) = 1-x, 1-y, -z; (k) = -x, -y, -z; (l) = 1+x, y, z Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)						
Cg(4)•••Cg(5) <sup>j</sup>	3,834(7)	1,1(6)	27,09	28,15	3,381(5)	3,414(5)
Cg(4)•••Cg(6) <sup>k</sup>	3,753(7)	3,3(6)	20,85	22,08	-3,477(5)	-3,507(5)
Cg(5)•••Cg(6) <sup>l</sup>	3,621(7)	2,8(6)	15,40	18,12	3,441(5)	-3,490(5)
Pt7						
(m) = 1-x, 1-y, 1-z; (n) = 1-x, -y, 1-z; (o) = 2-x, -y, 1-z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(19)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24)						
Cg(3)•••Cg(5) <sup>m</sup>	3,8070(1)	0	28,1	28,5	3,3460	3,3572
Cg(6)•••Cg(6) <sup>n</sup>	3,9627(1)	0	27,2	27,2	3,5232	3,5232
Cg(6)•••Cg(6) <sup>o</sup>	3,7140(1)	0	25,0	25,0	3,3655	3,3655
Cg(6)•••Cg(7) <sup>o</sup>	3,6047(1)	1	11,4	12,4	3,3639	3,5301
Cg(6)•••Cg(7) <sup>n</sup>	3,6668(1)	1	23,8	23,5	3,5318	3,3586
Pt8						
(p) = 1-x, -y, -z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(16)/C(17)/C(18)/C(23); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(18)/C(19)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)						
Cg(3)•••Cg(5) <sup>p</sup>	3,572(3)	1,2(2)	16,06	16,89	3,4181(18)	3,4325(17)
Cg(5)•••Cg(7) <sup>p</sup>	3,967(3)	0,8(2)	30,88	30,29	3,4258(17)	3,405(2)
Cg(6)•••Cg(7) <sup>p</sup>	3,695(3)	1,7(3)	21,11	19,47	-3,483(2)	-3,447(2)

$\alpha$  = kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami Cg(I) i Cg(J);

Cg(I)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(I) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

Cg(J)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(J) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\beta$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{l}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\gamma$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

**Tabela S5. Oddziaływania typu X—Y•••Cg(J)( $\pi$ -ring) związków Pt(II).**

Y-X(I)•••Cg(J)	X(I)•••Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	$\gamma$ [°]	Y-X(I)•••Cg(J) [°]
Pt2				
(a) = -x, 2-y, -z Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
Pt(1)-Cl(1)•••Cg(6) <sup>a</sup>	3,722(3)	-3,445	22,23	107,50(7)
Pt3				
(b) = 2-x, -y, 1-z; (c) = 1-x, 1-y, -z; (d) = 2-x, 1-y, -z Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia C(35)/C(36)/C(37)/C(38)/C(39)/C(40);				
C(13)-H(13)•••Cg(6) <sup>b</sup>	2,96	-2,91	10,33	136,00
Pt(2)-Cl(1)•••Cg(2) <sup>c</sup>	3,795(3)	-3,439	25,02	111,71(6)
Pt(2)-Cl(1)•••Cg(5) <sup>d</sup>	3,837(3)	3,578	21,15	69,93(5)
Pt5				
(e) = 2-x, 1-y, 1-z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
Pt(1)-Cl(1)•••Cg(3) <sup>e</sup>	3,713(3)	-3,443	21,96	107,36(7)
Pt6				
(f) = 1-x, 1-y, -z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
Pt(1)-Cl(1)•••Cg(3) <sup>f</sup>	3,736(5)	3,454	22,40	108,96(11)
Pt7				
(g) = 1-x, 1-y, 1-z; (h) = 2-x, 1-y, 1-z; Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
Pt(1)-Cl(1) ••• Cg(4) <sup>g</sup>	3,6803(1)	-3,381	23,28	109,75(1)
Pt(1)-Cl(1) ••• Cg(4) <sup>h</sup>	3,8630(1)	3,414	27,91	110,85(1)

X-Perp = odległość prostopadła między atomem X a płaszczyzną utworzoną przez pierścień J

$\gamma$  = kąt między wektorem X(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J.



# ZŁOTO

Tabela S6. Parametry krystalograficzne związków Au(III).

Związek	Au1	Au2	Au3	Au4	Au5	Au6	Au7
	[AuCl(terpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[AuCl(2-py-terpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[AuCl(3-py-terpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[AuCl(2-quin-terpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	[AuCl(4-quin-terpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	[AuCl(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -terpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	[AuCl(4-CH <sub>3</sub> O-naph-terpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
Wzór sumaryczny	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> AuClF <sub>12</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> AuClF <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> AuClF <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> F <sub>12</sub> P <sub>2</sub> ClAu	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> F <sub>12</sub> P <sub>2</sub> ClAu	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> AuClF <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> AuClF <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>2</sub>
Masa molowa [g/mol]	755,62	832,71	832,71	923,82	923,82	902,80	911,80
Temperatura [K]	295,0(2)	293,0(2)	134,3(8)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Jednoskośny	Rombowy	Jednoskośny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P1	P2 <sub>1</sub> /n	Pbca	P2 <sub>1</sub> /n	P1	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Parametry sieciowe [Å, °]	a <sub>0</sub> = 7,6686(5) b <sub>0</sub> = 8,4908(6) c <sub>0</sub> = 17,6734(10) α = 92,649(5) β = 95,322(5) γ = 112,313(7)	a <sub>0</sub> = 7,2833(3) b <sub>0</sub> = 26,6772(10) c <sub>0</sub> = 13,7648(8) β = 95,968(4)	a <sub>0</sub> = 11,7820(4) b <sub>0</sub> = 14,9666(6) c <sub>0</sub> = 28,1505(15)	a <sub>0</sub> = 7,9118(2) b <sub>0</sub> = 29,50900(10) c <sub>0</sub> = 13,0714(3) β = 95,179(3)	a <sub>0</sub> = 11,1416(5) b <sub>0</sub> = 12,1865(6) c <sub>0</sub> = 12,3280(4) α = 96,285(3) β = 109,376(3) γ = 102,344(4)	a <sub>0</sub> = 15,2102(8) b <sub>0</sub> = 12,3174(5) c <sub>0</sub> = 17,3958(6) β = 109,289(5)	a <sub>0</sub> = 8,0750(3) b <sub>0</sub> = 21,7655(9) c <sub>0</sub> = 17,4149(6) β = 93,847(3)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	1055,86(13)	2660,0(2)	4964,0(4)	3039,31(11)	1512,74(11)	3076,2(2)	3053,9(2)
Liczba Z	2	4	8	4	2	4	4
Gęstość obliczona [mg/m <sup>3</sup> ]	2,377	2,079	2,228	2,019	2,028	1,949	5,111
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	7,360	5,855	6,275	5,136	5,160	5,073	0,690
F(000)	712	1584	3168	1776	888	1736	1752
Wymiary monokryształu [mm]	0,16×0,04×0,03	0,14×0,05×0,02	0,49×0,18×0,06	0,03×0,19×0,25	0,09×0,10×0,23	0,19×0,10×0,07	0,25×0,10×0,06
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3,31 – 25,05	3,32 – 25,05	3,46 – 25,05	3,42 – 25,05	3,40 – 25,05	3,31 – 25,05	3,42 – 25,05
Zakres wskaźników Millera	-6 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -21 ≤ l ≤ 20	-8 ≤ h ≤ 8 -31 ≤ k ≤ 31 -12 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 12 -17 ≤ k ≤ 17 -28 ≤ l ≤ 33	-9 ≤ h ≤ 18 -27 ≤ k ≤ 35 -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 14	-17 ≤ h ≤ 18 -14 ≤ k ≤ 11 -20 ≤ l ≤ 20	-9 ≤ h ≤ 9 -20 ≤ k ≤ 25 -20 ≤ l ≤ 20
Zebrane refleksy	9141	13740	15477	16007	12574	14578	16759
Refleksy niezależne	3717 (R <sub>int</sub> = 0,0600)	4699 (R <sub>int</sub> = 0,0553)	4382 (R <sub>int</sub> = 0,0457)	5380 (R <sub>int</sub> = 0,0394)	5355 (R <sub>int</sub> = 0,0353)	5433 (R <sub>int</sub> = 0,0330)	5403 (R <sub>int</sub> = 0,0390)
Kompletność do 2θ [%]	99,7	99,7	99,6	99,7	99,8	99,7	99,7
Min. i max. absorpcji	0,607 i 1,000	0,276 i 1,000	0,220 i 1,000	0,302 i 1,000	0,513 i 1,000	0,502 i 1,000	0,575 i 1,000
Dane/parametry uściślane/parametry	3717/0/307	4699/0/361	4382/0/361	5380/0/425	5355/0/425	5433/0/408	5403/0/416
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,018	1,054	1,091	1,073	1,026	1,038	1,033
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0,0602 wR <sub>2</sub> = 0,1340	R <sub>1</sub> = 0,0525 wR <sub>2</sub> = 0,1424	R <sub>1</sub> = 0,0528 wR <sub>2</sub> = 0,1131	R <sub>1</sub> = 0,0434 wR <sub>2</sub> = 0,0977	R <sub>1</sub> = 0,0365 wR <sub>2</sub> = 0,0901	R <sub>1</sub> = 0,0435 wR <sub>2</sub> = 0,1129	R <sub>1</sub> = 0,0427 wR <sub>2</sub> = 0,1006
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0807 wR <sub>2</sub> = 0,1432	R <sub>1</sub> = 0,0940 wR <sub>2</sub> = 0,1557	R <sub>1</sub> = 0,0629 wR <sub>2</sub> = 0,1163	R <sub>1</sub> = 0,0558 wR <sub>2</sub> = 0,1030	R <sub>1</sub> = 0,0435 wR <sub>2</sub> = 0,0935	R <sub>1</sub> = 0,0597 wR <sub>2</sub> = 0,1207	R <sub>1</sub> = 0,0600 wR <sub>2</sub> = 0,1075
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	2,21 i -1,75	1,48 i -1,40	3,47 i -3,27	1,41 i -1,37	1,47 i -0,82	1,12 i -1,12	0,86 i -0,76

**Tabela S7.** Najważniejsze długości wiązań i wartości kątów w związkach Au(III).

Wiązanie [Å]	Au1	Au2	Au3	Au4	Au5	Au6	Au7
Au(1)–N(1)	2,032(9)	2,020(8)	2,047(8)	2,029(6)	2,019(6)	2,024(6)	2,007(5)
Au(1)–N(2)	1,935(9)	1,938(8)	1,971(7)	1,955(5)	1,950(5)	1,945(5)	1,954(5)
Au(1)–N(3)	2,014(9)	2,027(8)	2,017(8)	2,009(6)	2,023(6)	2,021(6)	2,030(5)
Au(1)–Cl(1)	2,253(3)	2,257(3)	2,257(3)	2,256(2)	2,266(2)	2,249(2)	2,2490(16)
Kąt [°]	Au1	Au2	Au3	Au4	Au5	Au6	Au7
N(1)–Au(1)–N(2)	81,9(4)	81,6(3)	79,8(3)	80,4(2)	81,2(2)	81,5(2)	81,5(2)
N(2)–Au(1)–N(3)	81,0(4)	81,3(3)	82,1(3)	81,3(2)	81,6(2)	81,0(2)	80,9(2)
N(1)–Au(1)–N(3)	162,7(4)	162,9(3)	161,8(3)	161,7(2)	162,7(2)	162,3(2)	162,3(2)
Cl(1)–Au(1)–N(1)	98,1(3)	98,5(2)	99,6(2)	98,2(2)	98,4(2)	97,94(18)	98,65(16)
Cl(1)–Au(1)–N(2)	178,1(3)	179,79(17)	179,2(2)	178,3(2)	179,1(1)	178,89(18)	178,27(16)
Cl(1)–Au(1)–N(3)	99,1(3)	98,6(3)	98,5(3)	100,1(2)	98,8(2)	99,55(17)	99,01(15)
C(1)–N(1)–C(5)	122,3(10)	120,0(8)	121,6(9)	120,3(6)	121,0(6)	119,6(7)	120,3(6)
C(6)–N(2)–C(10)	124,2(10)	124,2(8)	125,9(8)	126,2(6)	125,7(5)	124,7(6)	125,8(5)
C(11)–N(3)–C(15)	120,9(10)	121,3(9)	121,5(9)	119,1(6)	121,0(5)	119,9(7)	120,6(6)

**Tabela S8.** Krótkie wiązania wodorowe w związkach Au(III).

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D-A [Å]	D-H...A [°]
<b>Au1</b>				
(a) = -1+x,y,z; (b) = 1-x,1-y,1-z				
C(1)-H(1)...Cl(1)	0,93	2,75	3,331(13)	121,4
C(9)-H(9)...F(8) <sup>a</sup>	0,93	2,47	3,310(13)	151,0
C(14)-H(14)...F(4) <sup>b</sup>	0,93	2,49	3,251(11)	140,0
C(15)-H(15)...Cl(1)	0,93	2,83	3,382(14)	119,2
<b>Au2</b>				
(c) = -1/2+x,1/2-y,1/2+z; (d) = 1/2+x,1/2-y,1/2+z; (e) = 1+x,y,z				
C(1)-H(1)...Cl(1)	0,93	2,82	3,380(12)	119,4
C(2)-H(2)...F(11) <sup>c</sup>	0,93	2,39	3,204(15)	146,3
C(3)-H(3)...F(7) <sup>d</sup>	0,93	2,53	3,23(2)	132,0
C(7)-H(7)...N(4)	0,93	2,36	2,711(14)	101,7
C(15)-H(15)...Cl(1)	0,93	2,79	3,356(11)	120,4
C(19)-H(19)...F(8) <sup>e</sup>	0,93	2,55	3,222(18)	129,8
C(19)-H(19)...F(9) <sup>e</sup>	0,93	2,43	3,348(17)	170,1
<b>Au3</b>				
(f) = 1-x,1-y,1-z; (g) = 1/2+x,y,1/2-z; (h) = 1/2-x,-1/2+y,z; (i) = -1/2+x,y,1/2-z; (j) = -x,1/2+y,1/2-z; (k) = 1/2-x,1/2+y,z; (l) = -1/2+x,1/2-y				
C(2)-H(2)...F(8) <sup>f</sup>	0,93	2,50	3,270(13)	140,00
C(2)-H(2)...F(3) <sup>g</sup>	0,93	2,54	3,069(14)	116,20
C(4)-H(4)...F(7) <sup>h</sup>	0,93	2,45	3,316(13)	155,50
C(4)-H(4)...F(9) <sup>h</sup>	0,93	2,54	3,299(13)	139,30
C(7)-H(7)...F(7) <sup>h</sup>	0,93	2,51	3,405(12)	161,40
C(9)-H(9)...F(3) <sup>i</sup>	0,93	2,44	3,278(12)	149,50
C(12)-H(12)...F(3) <sup>i</sup>	0,93	2,50	3,280(13)	141,80
C(13)-H(13)...F(2) <sup>j</sup>	0,93	2,49	3,395(14)	163,40
C(14)-H(14)...F(4) <sup>j</sup>	0,93	2,49	3,139(14)	127,30
C(15)-H(15)...Cl(1)	0,93	2,79	3,352(11)	120,20
C(15)-H(15)...F(5) <sup>k</sup>	0,93	2,55	3,264(14)	134,00
C(18)-H(18)...F(11) <sup>l</sup>	0,93	2,51	3,254(13)	137,10
C(19)-H(19)...F(8) <sup>l</sup>	0,93	2,49	3,357(13)	154,30
C(20)-H(20)...F(2) <sup>i</sup>	0,93	2,45	3,248(13)	143,60
<b>Au4</b>				
(m) = 1+x,y,z; (n) = 1-x,-y,1-z; (o) = -1/2+x,1/2-y,1/2+z				
C(1)-H(1)...Cl(1)	0,93	2,79	3,3562(1)	120,0
C(1)-H(1)...F(5) <sup>m</sup>	0,93	2,55	3,1644(1)	124,0
C(4)-H(4)...F(7) <sup>n</sup>	0,93	2,42	3,3441(1)	172,0
C(7)-H(7)...F(7) <sup>n</sup>	0,93	2,40	3,3286(1)	173,0
C(9)-H(9)...N(4)	0,93	2,39	2,7344(1)	102,0
C(13)-H(13)...F(9) <sup>o</sup>	0,93	2,35	3,0552(1)	132,0
C(17)-H(17)...F(7) <sup>n</sup>	0,93	2,55	3,4612(1)	168,0
C(21)-H(21)...F(2) <sup>o</sup>	0,93	2,53	3,4318(1)	164,0
<b>Au5</b>				
(p) = 1+x,y,z; (q) = 1-x,-y,1-z				
C(1)-H(1)...Cl(1)	0,93	2,78	3,3532(2)	121,0
C(4)-H(4)...N(5)	0,93	2,51	3,4327(2)	174,0
C(7)-H(7)...N(5)	0,93	2,48	3,4099(2)	173,0
C(9)-H(9)...N(4) <sup>p</sup>	0,93	2,43	3,2553(2)	148,0
C(13)-H(13)...F(1)	0,93	2,50	3,3192(2)	147,0
C(13)-H(13)...F(5)	0,93	2,53	3,2489(2)	134,0
C(15)-H(15)...Cl(1)	0,93	2,82	3,3752(2)	120,0
C(17)-H(17)...F(11) <sup>q</sup>	0,93	2,43	3,3513(2)	172,0
C(24)-H(24)...F(8) <sup>p</sup>	0,93	2,48	3,3854(2)	165,0
<b>Au6</b>				
(r) = x,1/2-y,-1/2+z; (s) = -x,-y,2-z; (t) = 1-x,-1-y,2-z				
C(1)-H(1)...Cl(1)	0,93	2,82	3,372(11)	119,00
C(1)-H(1)...F(9) <sup>r</sup>	0,93	2,38	3,107(16)	135,00
C(2)-H(2)...F(12) <sup>r</sup>	0,93	2,38	3,024(13)	126,00
C(13)-H(13)...F(9) <sup>s</sup>	0,93	2,53	3,309(14)	142,00
C(22)-H(22B)...F(6) <sup>t</sup>	0,96	2,45	3,274(16)	144,00
C(23)-H(23B)...F(7) <sup>t</sup>	0,96	2,44	3,29(3)	147,00
<b>Au7</b>				
(u) = x,1/2-y,1/2+z; (v) = -1+x,1/2-y,-1/2+z; (w) = 1-x,-y,1-z; (x) = -x,1/2+y,1/2-z; (y) = -1+x,y,-1+z				
C(1)-H(1)...Cl(1)	0,93	2,81	3,354(8)	119,00
C(1)-H(1)...F(10) <sup>u</sup>	0,93	2,34	3,232(11)	161,00
C(4)-H(4)...F(6) <sup>v</sup>	0,93	2,53	3,087(9)	118,00
C(9)-H(9)...F(9)	0,93	2,49	3,396(9)	165,00
C(12)-H(12)...F(7)	0,93	2,39	3,231(12)	150,00
C(14)-H(14)...F(11) <sup>w</sup>	0,93	2,53	3,103(10)	120,00
C(15)-H(15)...Cl(1)	0,93	2,83	3,386(8)	120,00
C(23)-H(23)...F(12) <sup>x</sup>	0,93	2,51	3,278(11)	140,00
C(25)-H(25)...F(3) <sup>y</sup>	0,93	2,48	3,403(12)	174,00

**Tabela S9.** Krótkie oddziaływania typu  $\pi \cdots \pi$  w związkach Au(III).

Cg(I)•••Cg(J)	Cg(I)•••Cg(J) [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
<b>Au2</b> (a) = -1+x,y,z Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)						
Cg(2)•••Cg(5) <sup>a</sup>	3,736(5)	9,0(4)	22,26	17,92	3,555(4)	-3,457(4)
<b>Au4</b> (b) = 1+x,y,z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)						
Cg(3)•••Cg(6) <sup>b</sup>	3,7859(1)	5	19,1	19,9	3,5598	3,5773
<b>Au5</b> (c) = 1+x,y,z Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(19)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24)						
Cg(6)•••Cg(7) <sup>c</sup>	3,9817(2)	0	23,5	23,5	3,6527	3,6527
Cg(6)•••Cg(7) <sup>c</sup>	3,8524(2)	2	16,5	17,5	3,6748	3,6935
<b>Au6</b> (d) = 1-x,-1-y,2-z Cg(1) oznacza centroidę pierścienia C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)/C(21)						
Cg(1)•••Cg(1) <sup>d</sup>	3,867(5)	0	24,57	24,57	-3,517(4)	-3,516(4)

$\alpha$  = kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami Cg(I) i Cg(J);

Cg(I)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(I) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

Cg(J)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(J) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\beta$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{i}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\gamma$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

**Tabela S10.** Oddziaływania typu X—Y•••Cg(J)( $\pi$ -ring) związków Au(III).

Y-X(I)•••Cg(J)	X(I)•••Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	$\gamma$ [°]	Y-X(I)•••Cg(J) [°]
<b>Au1</b> Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
P(1)-F(2)•••Cg(4)	3,038(6)	2,784	23,60	152,9(7)
P(1)-F(5)•••Cg(2)	3,012(9)	-2,919	14,31	132,5(9)
P(2)-F(9)•••Cg(4)	2,981(9)	-2,956	7,55	132,5(4)
<b>Au2</b> (a) = 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z Cg(1) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)				
P(1)-F(2)•••Cg(1) <sup>a</sup>	3,06(3)	-3,010	9,73	118,2(11)
P(1)-F(4)•••Cg(2)	3,36(4)	2,970	27,64	118,0(16)
P(1)-F(6)•••Cg(2)	3,19(2)	3,150	8,66	125,1(10)
<b>Au3</b> (b) = 1/2-x, 1/2+y, z; (c) = -x, 1-y, 1-z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(19)/C(18)/C(17)/C(16)/C(20); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
Au(1)-Cl(1)•••Cg(3) <sup>b</sup>	3,819(5)	-3,449	25,45	104,74(11)
P(1)-F(5)•••Cg(4)	3,175(11)	-2,771	29,20	150,7(6)
P(2)-F(10)•••Cg(4)	2,936(7)	2,867	12,49	138,6(3)
P(2)-F(12)•••Cg(3) <sup>c</sup>	3,118(7)	3,114	3,07	121,0(3)
<b>Au4</b> (d) = -1/2+x, 1/2-y, (e) = -1/2+z; x,y,-1+z Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)				
P(1)-F(5)•••Cg(5) <sup>d</sup>	3,0512(1)	3,020	8,22	126,72(1)
C(25)-N(5)•••Cg(6) <sup>e</sup>	3,9744(1)	3,870	13,16	154,81(1)
<b>Au5</b> (f) = 1-x,-y,-z; (g) = 1+x,y,z; (h) = x,y,z; (i) = 1-x, 1-y, 1-z; (j) = -x, 1-y,-z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)				
P(1)-F(2)•••Cg(5) <sup>f</sup>	3,0804(2)	-3,043	8,98	132,73(1)
P(1)-F(5)•••Cg(3) <sup>g</sup>	3,0686(2)	-3,068	0,54	122,57(1)
P(2)-F(9)•••Cg(5) <sup>h</sup>	3,0359(1)	3,031	3,12	126,09(1)
P(2)-F(12)•••Cg(4) <sup>i</sup>	3,3885(2)	3,071	25,01	148,29(1)
C(25)-N(5)•••Cg(6) <sup>j</sup>	3,4502(2)	-3,189	22,45	116,71(1)

<b>Au6</b> (k) = -x, 1/2+y, 3/2-z; (l) = x, y, z Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)				
Au(1)-Cl(1)•••Cg(5) <sup>k</sup>	3,835(4)	-3,365	28,65	174,38(12)
P(1)-F(6)•••Cg(4) <sup>l</sup>	3,328(8)	-3,041	23,95	124,8(5)
<b>Au7</b> (m) = 1+x, 1/2-y, 1/2+z; (n) = x, 1/2-y, 1/2+z; (o) = -x, -y, 1-z Cg(1) oznacza centroidę pierścienia C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)/C(21); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)				
Au(1)-Cl(1)•••Cg(1)m	3,834(3)	-3,375	28,32	114,83(7)
P(1)-F(2)•••Cg(2)n	3,189(8)	2,920	23,68	155,2(5)
P(1)-F(4)•••Cg(4)n	3,337(8)	3,222	15,11	124,1(4)
P(2)-F(8)•••Cg(5)o	3,415(9)	-3,317	13,81	124,5(4)

X-Perp = odległość prostopadła między atomem X a płaszczyzną utworzoną przez pierścień J

$\gamma$  = kąt między wektorem X(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J.

**MIEDŹ**

**Tabela S11.** Parametry krystalograficzne terpirydynowych związków Cu(II).

Związek	Cu1 [CuCl <sub>2</sub> (fur-terpy)]· CH <sub>3</sub> OH	Cu2 [CuCl <sub>2</sub> (thio-terpy)]	Cu3 [CuCl <sub>2</sub> (mepyr-terpy)]	Cu5 [CuCl <sub>2</sub> (4-CH <sub>3</sub> O-naph- terpy)]	Cu6 [CuCl <sub>2</sub> (2-quin-terpy)]	Cu7 [CuCl <sub>2</sub> (4-quin-terpy)]	Cu8 [CuCl(2-quin- terpy)](PF <sub>6</sub> )
Wzór sumaryczny	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>3</sub> S	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> ClCuN <sub>4</sub> F <sub>6</sub> P
Masa molowa [g/mol]	465,80	449,82	446,81	564,93	494,85	494,85	604,37
Temperatura [K]	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny	Rombowy
Grupa przestrzenna	P1̄	P2 <sub>1</sub> /c	P1̄	P1̄	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	Pnma
Parametry sieciowe [Å, °]	a <sub>0</sub> = 7,9205(5) b <sub>0</sub> = 10,6701(6) c <sub>0</sub> = 12,6536(8) α = 106,766(5) β = 97,488(5) γ = 102,659(5)	a <sub>0</sub> = 7,8185(4) b <sub>0</sub> = 11,0960(7) c <sub>0</sub> = 20,4983(12)  β = 95,626(5)	a <sub>0</sub> = 9,3952(3) b <sub>0</sub> = 12,8556(4) c <sub>0</sub> = 16,9843(6) α = 72,580(3) β = 81,358(3) γ = 73,642(3)	a <sub>0</sub> = 7,2767(3) b <sub>0</sub> = 12,0071(7) c <sub>0</sub> = 14,7218(6) α = 83,765(4) β = 88,612(3) γ = 81,976(4)	a <sub>0</sub> = 7,7287(3) b <sub>0</sub> = 14,2823(7) c <sub>0</sub> = 18,7465(9)  β = 97,268(4)	a <sub>0</sub> = 7,9474(5) b <sub>0</sub> = 22,7151(11) c <sub>0</sub> = 11,6628(6)  β = 92,888(6)	a <sub>0</sub> = 15,3579(8) b <sub>0</sub> = 6,6271(4) c <sub>0</sub> = 22,7715(16)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	977,37(11)	1769,74(18)	1873,19(11)	1266,09(11)	2052,68(16)	2102,8(2)	2317,7(2)
Liczba Z	2	4	4	2	4	4	4
Gęstość obliczona [mg/m <sup>3</sup> ]	1,583	1,688	1,584	1,482	1,601	1,563	1,732
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	1,412	1,662	1,464	1,103	1,345	1,313	1,198
F(000)	474	908	908	578	1004	1004	1212
Wymiary monokryształu [mm]	0,28×0,07×0,05	0,22×0,05×0,02	0,16×0,14×0,09	0,12×0,10×0,07	0,58×0,23×0,08	0,19×0,07×0,04	0,06×0,07×0,57
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3,32 – 25,05	3,43 – 25,05	3,30 – 25,05	3,31 – 29,42	3,32 – 25,05	3,30 – 25,05	3,50 – 25,05
Zakres wskaźników Millera	-9 ≤ h ≤ 9 -11 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 11 -24 ≤ l ≤ 23	-11 ≤ h ≤ 10 -15 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20	-8 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 16 -19 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 8 -16 ≤ k ≤ 17 -21 ≤ l ≤ 22	-9 ≤ h ≤ 7 -27 ≤ k ≤ 23 -13 ≤ l ≤ 13	-17 ≤ h ≤ 18 -7 ≤ k ≤ 7 -24 ≤ l ≤ 27
Zebrane refleksy	8026	7539	15611	11592	9696	8451	9293
Refleksy niezależne	3468 (R <sub>int</sub> = 0,0351)	3126 (R <sub>int</sub> = 0,0508)	6636 (R <sub>int</sub> = 0,0338)	5914 (R <sub>int</sub> = 0,0395)	3624 (R <sub>int</sub> = 0,0297)	3711 (R <sub>int</sub> = 0,0541)	2242 (R <sub>int</sub> = 0,0312)
Kompletność do 2θ [%]	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,6
Min. i max. absorpcji	0,747 i 1,000	0,776 i 1,000	0,805 i 1,000	0,763 i 1,000	0,848 i 1,000	0,609 i 1,000	0,758 i 1,000
Dane/parametry uściślane/parametry	3468/0/255	3126/0/235	6636/0/489	5914 / 0 / 327	3624/0/280	3711/0/280	2242/0/217
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,012	1,040	1,034	1,049	1,026	1,069	1,032
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0,0369 wR <sub>2</sub> = 0,0803	R <sub>1</sub> = 0,0538 wR <sub>2</sub> = 0,1323	R <sub>1</sub> = 0,0354 wR <sub>2</sub> = 0,0838	R <sub>1</sub> = 0,0497 wR <sub>2</sub> = 0,0911	R <sub>1</sub> = 0,0323 wR <sub>2</sub> = 0,0725	R <sub>1</sub> = 0,0629 wR <sub>2</sub> = 0,1201	R <sub>1</sub> = 0,0524 wR <sub>2</sub> = 0,1321
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0544 wR <sub>2</sub> = 0,0863	R <sub>1</sub> = 0,0715 wR <sub>2</sub> = 0,1415	R <sub>1</sub> = 0,0515 wR <sub>2</sub> = 0,0900	R <sub>1</sub> = 0,0864 wR <sub>2</sub> = 0,1074	R <sub>1</sub> = 0,0466 wR <sub>2</sub> = 0,0776	R <sub>1</sub> = 0,1058 wR <sub>2</sub> = 0,1310	R <sub>1</sub> = 0,0720 wR <sub>2</sub> = 0,1400
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	0,271 i -0,297	1,038 i -0,583	0,383 i -0,274	0,490 i -0,460	0,22 i -0,34	0,59 i -0,44	0,80 i -0,44

**Tabela S12.** Parametry krystalograficzne 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowych i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynowych związków Cu(II).

Związek	Cu9	Cu10	Cu11	Cu12	Cu13	Cu14	Cu15
	[CuCl <sub>2</sub> (fur-dtpy)]	[CuCl <sub>2</sub> (thio-dtpy)]	[CuCl <sub>2</sub> (mepyr-dtpy)]	[CuCl <sub>2</sub> (2-quin-dtpy)]	[CuCl <sub>2</sub> (4-quin-dtpy)] ·3H <sub>2</sub> O	[CuCl <sub>2</sub> (2-quin-dppy)] ·H <sub>2</sub> O	[CuCl <sub>2</sub> (4-quin-dppy)] ·CH <sub>3</sub> OH
Wzór sumaryczny	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O
Masa molowa [g/mol]	445,81	461,87	458,86	506,90	560,94	514,85	528,87
Temperatura [K]	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Trójskośny	Rombowy	Rombowy	Trójskośny	Jednoskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	P1	P1	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	P1	I2/a	P1
Parametry sieciowe [Å, °]	a <sub>0</sub> = 7,8472(4) b <sub>0</sub> = 10,3540(6) c <sub>0</sub> = 11,2776(7) α = 116,387(6) β = 95,253(5) γ = 90,856(4)	a <sub>0</sub> = 7,8330(4) b <sub>0</sub> = 10,9863(8) c <sub>0</sub> = 11,2152(8) α = 118,351(7) β = 92,578(5) γ = 91,767(6)	a <sub>0</sub> = 21,3169(8) b <sub>0</sub> = 10,9680(5) c <sub>0</sub> = 7,5747(4)	a <sub>0</sub> = 23,3543(15) b <sub>0</sub> = 11,0536(6) c <sub>0</sub> = 7,7194(4)	a <sub>0</sub> = 7,8923(5) b <sub>0</sub> = 11,31080(10) c <sub>0</sub> = 13,6000(14) α = 71,716(9) β = 74,885(7) γ = 87,322(6)	a <sub>0</sub> = 13,4958(6) b <sub>0</sub> = 12,6508(6) c <sub>0</sub> = 25,5678(10) β = 101,202(5)	a <sub>0</sub> = 7,8743(3) b <sub>0</sub> = 10,5456(7) c <sub>0</sub> = 13,8368(9) α = 97,810(5) β = 96,724(4) γ = 93,962(4)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	815,80(9)	847,01(11)	1770,99(14)	1992,8(2)	1112,06(15)	4282,1(3)	1126,28(11)
Liczba Z	2	2	4	4	2	8	2
Gęstość obliczona [mg/m <sup>3</sup> ]	1,815	1,811	1,721	1,690	1,675	1,597	1,559
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	1,929	1,976	1,778	1,589	1,442	1,298	1,236
F(000)	446	462	924	1020	570	2088	538
Wymiary monokryształu [mm]	0,36×0,06×0,03	0,50×0,05×0,03	0,55×0,27×0,07	0,21×0,04×0,04	0,19×0,05×0,02	0,14×0,08×0,07	0,32×0,15×0,04
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3,37 – 25,05	3,36 – 25,04	3,30 – 25,05	3,49 – 25,05	3,48 – 25,05	3,43 – 25,05	3,33 – 25,04
Zakres wskaźników Millera	-9 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 1 -13 ≤ l ≤ 13	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 12	-25 ≤ h ≤ 25 -12 ≤ k ≤ 13 -9 ≤ l ≤ 7	-27 ≤ h ≤ 23 -13 ≤ k ≤ 11 -9 ≤ l ≤ 7	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -12 ≤ l ≤ 16	-16 ≤ h ≤ 15 -14 ≤ k ≤ 15 -25 ≤ l ≤ 30	-9 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 16
Zebrane refleksy	6826	6680	7628	8115	8252	9458	10462
Refleksy niezależne	2888 (R <sub>int</sub> = 0,0356)	2993 (R <sub>int</sub> = 0,0335)	2958 (R <sub>int</sub> = 0,0340)	2947 (R <sub>int</sub> = 0,0286)	3779 (R <sub>int</sub> = 0,0698)	3771 (R <sub>int</sub> = 0,0214)	3993 (R <sub>int</sub> = 0,0298)
Kompletność do 20 [%]	99,7	99,8	99,8	99,6	95,7	99,7	99,8
Min. i max. absorpcji	1,000 i 0,134	1,000 i 0,752	1,000 i 0,393	0,759 i 1,000	0,764 i 1,000	0,783 i 1,000	0,813 i 1,000
Dane/parametry uściślane/parametry	2888/0/217	2993/0/217	2958/0/227	2947/1/262	3779/0/298	3771/0/299	3993/0/300
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,039	1,025	1,038	1,046	1,033	1,077	1,049
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0,0333 wR <sub>2</sub> = 0,0680	R <sub>1</sub> = 0,0359 wR <sub>2</sub> = 0,0812	R <sub>1</sub> = 0,0316 wR <sub>2</sub> = 0,0683	R <sub>1</sub> = 0,0284 wR <sub>2</sub> = 0,0609	R <sub>1</sub> = 0,0490 wR <sub>2</sub> = 0,1171	R <sub>1</sub> = 0,0357 wR <sub>2</sub> = 0,0876	R <sub>1</sub> = 0,0328 wR <sub>2</sub> = 0,0759
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0513 wR <sub>2</sub> = 0,0705	R <sub>1</sub> = 0,0513 wR <sub>2</sub> = 0,0878	R <sub>1</sub> = 0,0382 wR <sub>2</sub> = 0,0715	R <sub>1</sub> = 0,0338 wR <sub>2</sub> = 0,0640	R <sub>1</sub> = 0,0794 wR <sub>2</sub> = 0,1470	R <sub>1</sub> = 0,0485 wR <sub>2</sub> = 0,0926	R <sub>1</sub> = 0,0439 wR <sub>2</sub> = 0,0810
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	0,319 i -0,377	0,475 i -0,518	0,247 i -0,352	0,31 i -0,27	0,58 i -0,76	0,58 i -0,31	0,25 i -0,34



**Tabela S13.** Najważniejsze długości wiązań i wartości kątów w terpirydynowych związkach Cu(II).

	Wiązanie [Å]	Cu1	Cu2	Cu3	Cu5	Cu6	Cu7	Cu8
cząsteczka A	Cu(1)–N(1)	2,042(2)	2,036(4)	2,043(2)	2,044(2)	2,049(2)	2,055(4)	2,034(5)
	Cu(1)–N(2)	1,941(2)	1,939(3)	1,950(2)	1,956(2)	1,9536(19)	1,947(4)	1,934(4)
	Cu(1)–N(3)	2,045(2)	2,050(4)	2,051(2)	2,040(2)	2,059(2)	2,052(5)	2,033(5)
	Cu(1)–Cl(1)	2,2176(8)	2,2274(13)	2,2424(8)	2,2405(8)	2,2254(7)	2,2289(15)	2,1835(16)
	Cu(1)–Cl(2)	2,6007(8)	2,5631(13)	2,4894(8)	2,4704(9)	2,5300(7)	2,5050(15)	
cząsteczka B	Cu(2)–N(5)			2,017(2)				
	Cu(2)–N(6)			1,955(2)				
	Cu(2)–N(7)			2,023(2)				
	Cu(2)–Cl(3)			2,3034(8)				
	Cu(2)–Cl(4)			2,4008(8)				
	Kąt [°]	Cu1	Cu2	Cu3	Cu5	Cu6	Cu7	Cu8
cząsteczka A	N(1)–Cu(1)–N(2)	79,14(9)	79,48(14)	78,83(9)	78,55(9)	79,71(8)	78,89(18)	79,64(18)
	N(2)–Cu(1)–N(3)	79,52(9)	78,87(14)	78,70(9)	79,05(9)	78,39(8)	79,23(18)	159,27(18)
	N(1)–Cu(1)–N(3)	156,58(9)	156,74(14)	155,78(10)	155,72(9)	156,56(8)	156,33(17)	79,63(18)
	Cl(1)–Cu(1)–N(1)	99,32(7)	98,44(11)	98,36(7)	98,01(7)	98,69(6)	99,60(13)	101,12(14)
	Cl(1)–Cu(1)–N(2)	164,51(7)	161,05(11)	160,41(7)	155,21(8)	162,16(6)	159,71(13)	179,24(14)
	Cl(1)–Cu(1)–N(3)	98,65(7)	99,25(11)	99,78(8)	98,38(7)	99,56(6)	97,78(13)	99,61(13)
	Cl(2)–Cu(1)–N(1)	94,84(7)	92,23(11)	95,03(7)	98,14(8)	91,58(6)	92,11(12)	
	Cl(2)–Cu(1)–N(2)	93,68(7)	94,13(11)	95,70(7)	98,96(7)	93,18(6)	90,76(12)	
	Cl(2)–Cu(1)–N(3)	96,04(6)	97,71(10)	96,05(7)	94,47(7)	97,89(6)	97,10(13)	
	Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	101,82(3)	104,79(5)	103,87(3)	105,83(3)	104,64(3)	109,53(6)	
	C(1)–N(1)–C(5)	118,1(3)	118,5(4)	118,8(2)	118,4(2)	118,7(2)	117,9(5)	118,8(5)
	C(6)–N(2)–C(10)	121,3(2)	120,8(4)	120,4(2)	120,7(2)	121,6(2)	119,0(4)	121,7(4)
	C(11)–N(3)–C(15)	118,2(2)	118,4(4)	118,6(3)	118,8(3)	118,8(2)	119,2(5)	118,6(5)
cząsteczka B	N(5)–Cu(2)–N(6)			78,96(9)				
	N(5)–Cu(2)–N(7)			158,16(8)				
	N(6)–Cu(2)–N(7)			79,20(9)				
	N(5)–Cu(2)–Cl(3)			94,65(7)				
	N(5)–Cu(2)–Cl(4)			97,61(7)				
	N(6)–Cu(2)–Cl(3)			130,72(7)				
	N(6)–Cu(2)–Cl(4)			119,99(7)				
	N(7)–Cu(2)–Cl(3)			99,37(6)				
	N(7)–Cu(2)–Cl(4)			93,49(7)				
	Cl(3)–Cu(2)–Cl(4)			109,29(3)				
	C(21)–N(5)–C(25)			118,5(2)				
	C(26)–N(6)–C(30)			121,3(2)				
	C(31)–N(7)–C(35)			118,2(2)				

**Tabela S14.** Najważniejsze długości wiązań i wartości kątów w 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowych i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynowych związkach Cu(II).

Wiązanie [Å]	Cu9	Cu10	Cu11	Cu12	Cu13	Cu14	Cu15
Cu(1)–N(1)	2,036(2)	2,046(3)	2,027(4)	2,068(4)	2,048(3)	2,047(2)	2,068(2)
Cu(1)–N(2)	1,976(2)	1,977(2)	1,979(4)	1,983(4)	1,973(4)	1,962(2)	1,9642(19)
Cu(1)–N(3)	2,046(2)	2,047(3)	2,048(4)	2,067(4)	2,055(3)	2,047(3)	2,048(2)
Cu(1)–Cl(1)	2,2348(8)	2,2392(9)	2,2311(15)	2,2187(14)	2,2289(13)	2,2184(8)	2,2256(7)
Cu(1)–Cl(2)	2,4782(8)	2,4643(10)	2,5796(14)	2,4966(13)	2,4332(15)	2,5077(9)	2,4437(7)
Kąt [°]	Cu9	Cu10	Cu11	Cu12	Cu13	Cu14	Cu15
N(1)–Cu(1)–N(2)	78,49(9)	78,43(10)	78,12(16)	77,93(16)	78,92(14)	78,80(9)	78,44(8)
N(2)–Cu(1)–N(3)	78,25(8)	78,13(10)	78,11(17)	78,41(16)	77,90(14)	78,77(10)	78,80(8)
N(1)–Cu(1)–N(3)	153,52(8)	153,72(11)	155,32(17)	154,11(16)	154,91(17)	156,73(10)	153,97(8)
Cl(1)–Cu(1)–N(1)	97,92(7)	99,16(7)	100,94(12)	101,01(11)	99,50(11)	99,46(7)	97,01(6)
Cl(1)–Cu(1)–N(2)	158,32(7)	157,24(9)	162,57(12)	159,62(11)	154,73(12)	155,90(7)	159,36(6)
Cl(1)–Cu(1)–N(3)	99,01(7)	97,85(7)	99,73(12)	97,50(11)	97,35(10)	98,46(8)	99,85(6)
Cl(2)–Cu(1)–N(1)	97,73(7)	96,79(8)	90,61(12)	95,48(11)	96,35(11)	99,88(7)	100,09(6)
Cl(2)–Cu(1)–N(2)	96,69(7)	97,06(8)	94,44(11)	95,35(11)	98,42(12)	101,70(7)	98,42(6)
Cl(2)–Cu(1)–N(3)	97,38(7)	97,72(8)	97,75(12)	97,05(11)	96,42(11)	90,66(8)	95,57(6)
Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	104,98(3)	105,68(4)	102,99(5)	105,00(5)	106,80(6)	102,27(3)	102,21(3)
C(1)–N(1)–C(3)	111,4(3)	111,7(2)	111,4(4)	111,4(4)	111,3(4)		
C(4)–N(2)–C(8)	120,3(3)	120,5(2)	119,4(4)	120,5(4)	120,5(4)		
C(9)–N(3)–C(11)	110,2(3)	111,6(2)	111,2(5)	110,8(4)	111,5(4)		
C(1)–N(1)–C(4)						117,5(3)	117,6(2)
C(5)–N(2)–C(9)						121,1(2)	121,1(2)
C(10)–N(3)–C(13)						117,7(3)	117,7(2)

**Tabela S15.** Krótkie wiązania wodorowe w związkach Cu(II).

D–H...A	D–H [Å]	H...A [Å]	D–A [Å]	D–H...A [°]
<b>Cu1</b>				
O(2)–H(2)...Cl(2)	0,82	2,38	3,195(3)	170,10
<b>Cu2</b>				
(a) = 1+x,y,z				
C(4)–H(4)...Cl(2) <sup>a</sup>	0,93	2,81	3,728(5)	170,8
C(7)–H(7)...Cl(2) <sup>a</sup>	0,93	2,82	3,750(4)	179,1
C(9)–H(9)...S(1)	0,93	2,76	3,146(4)	105,7
C(17)–H(17)...Cl(2) <sup>d</sup>	0,93	2,68	3,588(5)	165,9
<b>Cu3</b>				
(b) = 2-x,1-y,1-z				
C(4)–H(4)...Cl(2) <sup>b</sup>	0,93	2,61	3,501(3)	160,9
<b>Cu5</b>				
(c) = 1-x,-y,1-z; (d) = -x,1-y,1-z				
C(4)–H(4)...Cl(2) <sup>c</sup>	0,93	2,66	3,570(3)	165,0
C(7)–H(7)...Cl(2) <sup>c</sup>	0,93	2,82	3,661(3)	150,6
C(12)–H(12)...N(4)	0,93	2,62	3,380(7)	139,2
C(13)–H(13)...Cl(2) <sup>d</sup>	0,93	2,64	3,489(3)	151,6
C(17)–H(17)...Cl(2) <sup>c</sup>	0,93	2,70	3,561(3)	154,6
C(21)–H(21)...O(1)	0,93	2,38	3,712(4)	100,9
C(28)–H(28A)...Cl(1) <sup>d</sup>	0,96	2,80	3,679(6)	152,5
<b>Cu7</b>				
(e) = -1+x,y,z; (f) = 1-x,1-y,1-z; (g) = 1/2+x,1/2-y,-1/2+z; (h) = 3/2-x,1/2+y,3/2-z				
C(2)–H(2)...Cl(2) <sup>e</sup>	0,93	2,72	3,609(6)	161,5
C(7)–H(7)...N(4) <sup>f</sup>	0,93	2,43	3,324(7)	161,0
C(9)–H(9)...Cl(2) <sup>g</sup>	0,93	2,75	3,643(6)	162,2
C(12)–H(12)...Cl(2) <sup>h</sup>	0,93	2,81	3,712(6)	164,5
C(21)–H(21)...Cl(2) <sup>h</sup>	0,93	2,83	3,568(6)	137,3
<b>Cu8</b>				
(i) = 1/2-x,1-y,-1/2+z				
C(9)–H(9)...N(4)	0,93	2,41	2,7365(2)	100,00
C(12)–H(12)...F(2) <sup>i</sup>	0,93	2,52	3,1881(2)	129,00
C(15)–H(15)...Cl(1)	0,93	2,83	3,3750(2)	119,00
C(21)–H(21)...F(1) <sup>i</sup>	0,93	2,37	2,2723(2)	163,00
<b>Cu9</b>				
(j) = 1+x,y,z; (k) = 1+x,1+y,1+z				
C(5)–H(5)...Cl(2) <sup>j</sup>	0,93	2,70	3,629(3)	173,4
C(15)–H(15)...Cl(1) <sup>k</sup>	0,93	2,81	3,713(3)	164,1
<b>Cu10</b>				
(l) = -x,-1-y,-z; (m) = 1+x,y,z; (n) = 1-x,-y,1-z				
C(2)–H(2)...Cl(2) <sup>l</sup>	0,93	2,66	3,534(4)	157,1
C(5)–H(5)...Cl(2) <sup>m</sup>	0,93	2,72	3,641(3)	173,8
C(7)–H(7)...S(3)	0,93	2,70	3,095(3)	106,7
C(13)–H(13)...Cl(2) <sup>m</sup>	0,93	2,78	3,685(4)	163,6
C(14)–H(14)...Cl(2) <sup>n</sup>	0,93	2,83	3,743(4)	167,5
<b>Cu11</b>				
(o) = 1-x,1-y,-1/2+z; (p) = x,y,-1+z; (q) = 1/2-x,-1/2+y,1/2+z				
C(2)–H(2)...Cl(2) <sup>o</sup>	0,93	2,57	3,485(5)	168,8
C(5)–H(5)...Cl(2) <sup>p</sup>	0,93	2,60	3,524(5)	173,8
C(10)–H(10)...Cl(2) <sup>q</sup>	0,93	2,48	3,357(6)	153,3
C(13)–H(13)...Cl(2) <sup>p</sup>	0,93	2,81	3,647(5)	151,1
<b>Cu12</b>				
(r) = -x,1-y,-1/2+z; (s) = 1/2-x,-1/2+y,1/2+z				
C(2)–H(2)...Cl(1) <sup>r</sup>	0,93	2,73	3,578(5)	151,9
C(5)–H(5)...Cl(2) <sup>r</sup>	0,93	2,64	3,565(5)	173,5
C(10)–H(10)...Cl(2) <sup>s</sup>	0,93	2,60	3,384(5)	141,8
C(13)–H(13)...Cl(2) <sup>r</sup>	0,93	2,78	3,622(5)	150,9
<b>Cu13</b>				
(t) = x,-1+y,1+z; (u) = 1+x,y,z; (v) = 1+x,1+y,-1+z; (w) = 2-x,2-y,-1-z; (x) = 3-x,-y,-z; (y) = -1+x,y,z				
O(1)–H(1A)...N(4) <sup>t</sup>	0,85	1,98	2,820(5)	172,9
O(1)–H(1B)...Cl(1) <sup>u</sup>	0,85	2,47	3,298(4)	163,7
O(2)–H(2A)...Cl(1) <sup>v</sup>	0,85	2,45	3,259(6)	158,7
O(2)–H(2B)...O(3)	0,85	1,95	2,761(8)	158,3
O(3)–H(3B)...O(2) <sup>w</sup>	0,85	2,07	2,824(11)	146,6
C(2)–H(2)...Cl(2) <sup>y</sup>	0,93	2,62	3,486(4)	156,2
C(7)–H(7)...O(1) <sup>x</sup>	0,93	2,35	3,265(5)	168,7
C(10)–H(10)...O(1)	0,93	2,32	3,250(5)	177,6
C(14)–H(14)...O(2)	0,93	2,60	3,503(7)	164,2

Cu14				
(z) = -1/2+x,1-y,z; (aa) = 1/2-x,y,1-z; (ab) = x,1+y,z; (ac) = x,3/2-y,1/2+z; (ad) = x,-1+y,z				
O(1)–H(1AA)•••Cl(2) <sup>z</sup>	0,80	2,45	3,233(6)	164,4
C(3)–H(3)•••O(1A)	0,93	2,55	3,208(7)	127,8
C(6)–H(6)•••N(6)	0,93	2,45	2,763(4)	99,7
C(8)–H(8)•••Cl(2) <sup>aa</sup>	0,93	2,77	3,647(3)	158,1
C(11)–H(11)•••Cl(2) <sup>aa</sup>	0,93	2,74	3,649(4)	165,3
C(12)–H(12)•••O(1A) <sup>ab</sup>	0,93	2,47	3,103(14)	125,5
C(13)–H(13)•••O(1B) <sup>ab</sup>	0,93	2,54	3,266(8)	135,0
C(15)–H(15)•••Cl(2) <sup>aa</sup>	0,93	2,76	3,596(3)	150,2
C(16)–H(16)•••Cl(1) <sup>ac</sup>	0,93	2,80	3,711(3)	165,3
C(19)–H(19)•••N(5) <sup>ad</sup>	0,93	2,61	3,388(5)	140,9
Cu15				
(ae) = 1-x,2-y,1-z; (af) = -x,2-y,-z; (ag) = -1-x,1-y,-z				
O(1)–H(1A)•••N(6) <sup>ae</sup>	0,82	2,02	2,830(3)	171,9
C(3)–H(3)•••Cl(2) <sup>af</sup>	0,93	2,61	3,498(3)	159,9
C(6)–H(6)•••Cl(2) <sup>af</sup>	0,93	2,71	3,545(2)	150,3
C(11)–H(11)•••O(1)	0,93	2,37	3,267(4)	160,9
C(12)–H(12)•••Cl(2) <sup>ag</sup>	0,93	2,82	3,471(3)	128,3

Tabela S16. Krótkie oddziaływania typu  $\pi \cdots \pi$  w związku Cu(II).

Cg(I)•••Cg(J)	Cg(I)•••Cg(J) [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
Cu1						
(a) = 1+x,y,z; (b) = 2-x,1-y,1-z; (c) = 1-x,1-y,-z; (d) = 1-x,-y,-z Cg(1) oznacza centroidę pierścienia O(1)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)						
Cg(1)•••Cg(2) <sup>a</sup>	3,6134(19)	0,94(18)	22,16	21,88	3,3532(15)	-3,3464(13)
Cg(1)•••Cg(3) <sup>b</sup>	3,7030(19)	4,63(17)	23,58	20,39	3,4709(15)	3,3938(11)
Cg(2)•••Cg(4) <sup>c</sup>	3,8698(18)	6,79(15)	29,13	27,04	-3,4468(13)	-3,3802(12)
Cg(4)•••Cg(4) <sup>d</sup>	3,7929(18)	0	29,46	29,46	3,3024(12)	-3,3024(12)
Cu2						
(e) = 1+x,y,z; (f) = 1-x,1-y,-z Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(9) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)						
Cg(9)•••Cg(4) <sup>e</sup>	3,6762	1,067	23,23	22,48	-3,3968	3,3781
Cg(2)•••Cg(4) <sup>f</sup>	3,9690	1,679	20,87	30,53	3,4188	3,7087
Cu3						
(g) = 2-x,1-y,1-z; (h) = 1-x,1-y,1-z; (i) = -x,-y,2-z; (j) = 1-x,-y,2-z Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(7)/C(31)/C(32)/C(33)/C(34)/C(35); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(8)/C(36)/C(37)/C(38)/C(39); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia N(6)/C(26)/C(27)/C(28)/C(29)/C(30); Cg(8) oznacza centroidę pierścienia N(5)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24)/C(25)						
Cg(2)•••Cg(3) <sup>g</sup>	3,9611(18)	4,51(15)	27,63	31,20	3,3884(13)	3,5094(12)
Cg(2)•••Cg(4) <sup>h</sup>	3,8531(19)	5,99(16)	26,12	20,16	-3,6170(13)	-3,4597(14)
Cg(4)•••Cg(5) <sup>h</sup>	3,9388(18)	23,43(16)	19,84	23,73	3,6058(14)	3,7050(12)
Cg(6)•••Cg(7) <sup>i</sup>	3,8994(18)	11,82(17)	19,01	30,75	-3,3512(14)	3,6866(11)
Cg(7)•••Cg(8) <sup>j</sup>	3,4852(16)	3,82(13)	18,35	20,62	3,2620(11)	3,3079(11)
Cu5						
(k) = 1-x,-y,1-z; (l) = -x,1-y,1-z, (m) = 1-x,1-y,1-z Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)						
Cg(2)•••Cg(4) <sup>k</sup>	3,9083(17)	7,02(14)	25,82	18,96	-3,6963(12)	-3,5182(11)
Cg(5)•••Cg(5) <sup>l</sup>	3,5655(17)	0	21,33	21,33	-3,3213(12)	-3,3213(12)
Cg(5)•••Cg(5) <sup>m</sup>	3,7138(17)	0	24,25	24,25	3,3861(12)	3,3860(12)
Cu6						
(n) = -1+x,y,z; (o) = 1-x,-y,-z Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)						
Cg(5)•••Cg(6) <sup>n</sup>	3,9780	12,958	22,66	33,52	3,3165	-3,6710
Cg(6)•••Cg(6) <sup>o</sup>	3,7020	0	18,70	18,70	-3,5066	-3,5066
Cu7						
(p) = -x,-y,-z Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(22)/C(23)/C(24); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(17)/C(18)/C(19)/C(20)/C(21)/C(22)						
Cg(6)•••Cg(7) <sup>p</sup>	3,8835	2,216	15,24	16,93	-3,7151	-3,7470
Cu8						
(q) = 1-x,-1/2+y,-z; (r) = 1-x,1/2+y,-z; (s) = 1-x,-y,-z; (t) = 1-x,1-y,-z Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(19)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24)						
Cg(4)•••Cg(6) <sup>q,r,s,t</sup>	3,5756(3)	0	22,1	22,1	3,3135	3,3135
Cg(4)•••Cg(7) <sup>q,r,s,t</sup>	3,9295(3)	0	32,5	32,5	3,3135	3,3135

<p align="center"><b>Cu9</b>  <math>(u) = -x, 2-y, 1-z; (v) = -1+x, y, z</math>  Cg(10) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(2)/C(1)/N(1)/C(3); Cg(11) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(11)/C(10); Cg(12) oznacza centroidę pierścienia O(1)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)</p>						
Cg(10)•••Cg(11) <sup>u</sup>	3,7795(17)	9,55(15)	20,28	25,73	-3,4049(12)	3,5453(12)
Cg(11)•••Cg(12) <sup>v</sup>	3,7051(17)	3,29(17)	20,99	23,91	-3,3871(12)	3,4593(13)
<p align="center"><b>Cu10</b>  <math>(w) = -1+x, y, z; (x) = -x, -y, -z</math>  Cg(10) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(2)/C(1)/N(1)/C(3); Cg(11) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(11)/C(10); Cg(15) oznacza centroidę pierścienia S(3)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)</p>						
Cg(10)•••Cg(11) <sup>w</sup>	3,886(2)	11,01(18)	21,42	31,62	-3,3088(14)	-3,6171(15)
Cg(11)•••Cg(15) <sup>x</sup>	3,7163(18)	3,89(18)	22,05	24,23	-3,3889(14)	3,4444(15)
<p align="center"><b>Cu11</b>  <math>(y) = x, y, 1+z; (z) = 1/2-x, -1/2+y, 1/2+z</math>  Cg(11) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(11)/C(10); Cg(13) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(14) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(4)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8)</p>						
Cg(11)•••Cg(13) <sup>y</sup>	3,595(3)	6,7(3)	21,71	19,25	-3,3935(19)	3,340(2)
Cg(11)•••Cg(14) <sup>z</sup>	3,886(2)	6,2(2)	32,57	29,19	3,3921(19)	-3,2747(17)
<p align="center"><b>Cu12</b>  <math>(aa) = x, y, 1+z</math>  Cg(4) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(10)/C(11); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)/C(16)</p>						
Cg(4)•••Cg(6) <sup>aa</sup>	3,6682	8,682	26,24	20,66	-3,4324	3,2903
<p align="center"><b>Cu13</b>  <math>(ab) = -1-x, 1-y, 2-z; (ac) = -1+x, y, z; (ad) = -x, -y, 2-z; (ae) = -x, 1-y, 1-z; (af) = 1-x, 1-y, 1-z</math>  Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(3)/N(1)/C(1)/C(2); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(10)/C(11); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)/C(16); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(15)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)/C(20)</p>						
Cg(3)•••Cg(3) <sup>ab</sup>	3,6633	0	21,50	21,50	3,4084	3,4084
Cg(3)•••Cg(4) <sup>ac</sup>	3,7802	5,338	27,46	24,48	3,4403	-3,3545
Cg(4)•••Cg(4) <sup>ad</sup>	3,981	0	27,94	27,94	-3,5197	-3,5197
Cg(6)•••Cg(6) <sup>ae</sup>	3,6187	0	10,76	10,76	-3,5550	-3,5550
Cg(6)•••Cg(7) <sup>af</sup>	3,9429	4,146	26,14	29,14	3,4439	3,5395
<p align="center"><b>Cu14</b>  <math>(ag) = 1/2-x, y, 1-z; (ah) = -x, 1-y, 1-z;</math>  Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/N(4)/C(3)/C(4); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(6)/C(14)/C(15)/C(16)/C(17)/C(18); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(17)/C(18)/C(19)/C(20)/C(21)/C(22)</p>						
Cg(3)•••Cg(6) <sup>ag</sup>	3,8775(16)	5,25(14)	32,4	28,8	3,3994(12)	3,2746(11)
Cg(4)•••Cg(4) <sup>ag</sup>	3,6104(15)	2,80(13)	21,2	21,2	3,3664(11)	3,3664(11)
Cg(4)•••Cg(6) <sup>ah</sup>	3,5941(16)	4,86(13)	25,5	20,6	3,3643(11)	3,2450(11)
Cg(4)•••Cg(7) <sup>ah</sup>	3,6376(18)	4,47(15)	19,8	22,5	3,3597(11)	3,4216(15)
<p align="center"><b>Cu15</b>  <math>(ai) = 1-x, 2-y, 1-z; (aj) = -x, 2-y, -z</math>  Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/N(4)/C(3)/C(4); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(6)/C(14)/C(15)/C(16)/C(17)/C(18); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(17)/C(18)/C(19)/C(20)/C(21)/C(22)</p>						
Cg(3)•••Cg(4) <sup>ai</sup>	3,9990	7,410	21,30	15,58	-3,8521	-3,7257
Cg(6)•••Cg(7) <sup>aj</sup>	3,8485	3,982	25,88	24,73	-3,4955	-3,4624

$\alpha$  = kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami Cg(I) i Cg(J);

Cg(I)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(I) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

Cg(J)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(J) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\beta$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{l}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\gamma$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

**Tabela S17.** Oddziaływania typu X—Y...Cg(J)( $\pi$ -ring) związków Cu(II).

Y-X(I)...Cg(J)	X(I)...Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	$\gamma$ [°]	Y-X(I)...Cg(J) [°]
<b>Cu1</b> (a) = 1-x, 1-y, -z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
Cu(1)-Cl(1)...Cg(3) <sup>a</sup>	3,6348(15)	-3,364	22,26	123,68(4)
<b>Cu2</b> (b) = 1-x, 1/2+y, 1/2-z; (c) = 1-x, 1-y, -z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
C(13)-H(13)...Cg(3) <sup>b</sup>	2,96	-2,72	23,02	163
Cu(1)-Cl(1)...Cg(3) <sup>c</sup>	3,6565	3,324	24,63	127
<b>Cu3</b> (d) = 1-x, 1-y, 1-z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
Cu(1)-Cl(1)...Cg(3) <sup>d</sup>	3,5311(14)	-3,322	19,82	115,93(4)

<b>Cu5</b> (e) = -1+x, y, z Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5)				
Cu(1)-Cl(2)...Cg(2) <sup>e</sup>	3,8024(14)	3,795	3,63	174,33(3)
<b>Cu6</b> (f) = -x, 1-y, -z Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)				
Cu(1)-Cl(1)...Cg(4) <sup>f</sup>	3,7407	3,281	28,72	130,00
<b>Cu9</b> (g) = -x, 2-y, 1-z Cg(14) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(4)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8)				
Cu(1)-Cl(1)...Cg(14) <sup>g</sup>	3,5499(15)	-3,384	17,61	118,80(4)
<b>Cu10</b> (h) = -x, -y, -z Cg(14) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(4)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8)				
Cu(1)-Cl(1)...Cg(14) <sup>h</sup>	3,6710(19)	-3,384	22,80	114,35(5)
<b>Cu11</b> (i) = 1/2-x, -1/2+y, 1/2+z Cg(13) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)				
Cu(1)-Cl(1)...Cg(13) <sup>i</sup>	3,795(3)	3,502	22,64	68,88(5)
<b>Cu12</b> (j) = 1/2-x, -1/2+y, 1/2+z Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)/C(16)				
Cu(1)-Cl(1)...Cg(6) <sup>j</sup>	3,7777	3,502	22,02	79,00
<b>Cu15</b> (k) = -x, 1-y, -z Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)				
Cu(1)-Cl(1)...Cg(4) <sup>k</sup>	3,7473	3,255	29,71	114,00

X-Perp = odległość prostopadła między atomem X a płaszczyzną utworzoną przez pierścień J

$\gamma$  = kąt między wektorem X(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J.

**KOBALT**

**Tabela S18.** Parametry krystalograficzne związków Co(II).

Związek	Co1	Co2	Co3	Co4	
	[CoCl <sub>2</sub> (fur-terpy)]	[CoCl <sub>2</sub> (mpyr-terpy)]	[CoCl <sub>2</sub> (mpyr-dtpy)]	[Co(mpyr-dtpy) <sub>2</sub> ][Co(SCN) <sub>4</sub> ]	
Wzór sumaryczny	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>3</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>12</sub> S <sub>8</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>12</sub> S <sub>8</sub>
Masa molowa [g/mol]	429,15	442,20	536,35	999,01	999,01
Temperatura [K]	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	115,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Trójskośny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P1̄	P1̄	P1̄	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
Parametry sieciowe [Å, °]	a <sub>0</sub> = 7,5728(3) b <sub>0</sub> = 12,5739(5) c <sub>0</sub> = 18,3288(7) α = 83,105(3) β = 86,778(3) γ = 88,408(3)	a <sub>0</sub> = 8,3740(9) b <sub>0</sub> = 10,0249(14) c <sub>0</sub> = 12,009(2) α = 74,073(14) β = 78,339(13) γ = 88,565(11)	a <sub>0</sub> = 10,7992(13) b <sub>0</sub> = 10,8473(11) c <sub>0</sub> = 11,1164(13) α = 107,013(10) β = 97,391(10) γ = 103,574(10)	a <sub>0</sub> = 18,9990(7) b <sub>0</sub> = 10,4668(5) c <sub>0</sub> = 22,2056(7) β = 103,768(3)	a <sub>0</sub> = 18,7498(5) b <sub>0</sub> = 10,3815(3) c <sub>0</sub> = 22,1906(5) β = 103,882(2)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	1729,51(12)	948,9(2)	1182,8(2)	4288,9(3)	4193,26(19)
Liczba Z	4	2	2	4	4
Gęstość obliczona [mg/m <sup>3</sup> ]	1,648	1,548	1,506	1,547	1,582
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	1,315	1,198	1,148	1,207	1,234
F(000)	868	450	546	2024	2024
Wymiary monokryształu [mm]	0,21×0,04×0,04	0,44×0,18×0,03	0,23×0,08×0,04	0,28×0,12×0,02	0,28×0,12×0,02
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3,32 – 25,05	3,60 – 25,05	3,77 – 25,05	3,40 – 25,05	3,28 – 25,00
Zakres wskaźników Millera	-9 ≤ h ≤ 7 -14 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 21	-8 ≤ h ≤ 9 -11 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13	-20 ≤ h ≤ 22 -9 ≤ k ≤ 12 -26 ≤ l ≤ 26	-22 ≤ h ≤ 22 -10 ≤ k ≤ 12 -26 ≤ l ≤ 26
Zebrane refleksy	12950	7885	8624	21286	22622
Refleksy niezależne	6082 (R <sub>int</sub> = 0,0283)	3336 (R <sub>int</sub> = 0,0326)	4162 (R <sub>int</sub> = 0,0360)	7589 (R <sub>int</sub> = 0,0467)	7377 (R <sub>int</sub> = 0,0372)
Kompletność do 2θ [%]	99,8	99,7	99,7	99,7	99,8
Min. i max. absorpcji	0,812 i 1,000	0,608 i 1,000	0,766 i 1,000	0,723 i 1,000	0,643 i 1,000
Dane/parametry uściślane/parametry	6082/0/469	3336/0/245	4162/0/283	7589/0/525	7377/0/525
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,032	1,030	1,063	1,042	1,036
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	R <sub>1</sub> = 0,0340 wR <sub>2</sub> = 0,0749	R <sub>1</sub> = 0,0365 wR <sub>2</sub> = 0,0795	R <sub>1</sub> = 0,0517 wR <sub>2</sub> = 0,1298	R <sub>1</sub> = 0,0458 wR <sub>2</sub> = 0,0966	R <sub>1</sub> = 0,0297 wR <sub>2</sub> = 0,0656
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0499 wR <sub>2</sub> = 0,0801	R <sub>1</sub> = 0,0517 wR <sub>2</sub> = 0,0855	R <sub>1</sub> = 0,0798 wR <sub>2</sub> = 0,1451	R <sub>1</sub> = 0,0802 wR <sub>2</sub> = 0,1064	R <sub>1</sub> = 0,0413 wR <sub>2</sub> = 0,0686
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	0,37 i -0,30	0,32 i -0,26	0,84 i -0,52	1,12 i -0,66	0,40 i -0,40



**Tabela S19.** Najważniejsze długości wiązań i wartości kątów w związkach Co(II).

	Wiązanie [Å]	Co1	Co2	Co3		Wiązanie [Å]	Co4 (295 K)	Co4 (115 K)
cząsteczka A	Co(1)–N(1)	2,143(2)	2,160(2)	2,219(4)	cząsteczka B	Co(1)–N(1)	2,197(3)	2,1920(18)
	Co(1)–N(2)	2,0599(19)	2,037(2)	2,054(3)		Co(1)–N(2)	2,051(2)	2,0504(17)
	Co(1)–N(3)	2,149(2)	2,157(2)	2,216(3)		Co(1)–N(3)	2,188(3)	2,1884(17)
	Co(1)–Cl(1)	2,2735(7)	2,2779(9)	2,2676(13)		Co(1)–N(5)	2,145(3)	2,1371(18)
	Co(1)–Cl(2)	2,3093(8)	2,2831(8)	2,2782(12)		Co(1)–N(6)	2,058(2)	2,0588(17)
cząsteczka B	Co(2)–N(4)	2,128(2)				Co(1)–N(7)	2,188(3)	2,1845(18)
	Co(2)–N(5)	2,0719(18)				Co(2)–N(9)	1,967(4)	1,968(2)
	Co(2)–N(6)	2,130(2)				Co(2)–N(10)	1,967(4)	1,974(2)
	Co(2)–Cl(3)	2,2801(7)				Co(2)–N(11)	1,934(4)	1,941(2)
	Co(2)–Cl(4)	2,3296(8)				Co(2)–N(12)	1,956(3)	1,957(2)
	Kąt [°]	Co1	Co2	Co3		Kąt [°]	Co4 (295 K)	Co4 (115 K)
cząsteczka A	N(1)–Co(1)–N(2)	75,08(7)	76,18(8)	75,98(12)	cząsteczka B	N(1)–Co(1)–N(2)	75,90(10)	76,09(7)
	N(2)–Co(1)–N(3)	74,98(8)	76,42(8)	75,77(13)		N(2)–Co(1)–N(3)	75,99(10)	76,23(7)
	N(1)–Co(1)–N(3)	143,05(8)	152,59(8)	151,63(13)		N(1)–Co(1)–N(3)	151,84(10)	152,24(7)
	Cl(1)–Co(1)–N(1)	98,36(6)	95,16(6)	98,72(9)		N(5)–Co(1)–N(6)	76,01(10)	76,00(7)
	Cl(1)–Co(1)–N(2)	152,51(6)	122,95(6)	117,70(9)		N(6)–Co(1)–N(7)	75,09(10)	75,35(7)
	Cl(1)–Co(1)–N(3)	98,25(6)	99,15(7)	96,57(9)		N(5)–Co(1)–N(7)	150,47(10)	150,51(7)
	Cl(2)–Co(1)–N(1)	102,74(6)	97,32(6)	95,63(9)		N(1)–Co(1)–N(5)	96,77(11)	96,08(7)
	Cl(2)–Co(1)–N(2)	95,33(6)	123,64(6)	119,50(5)		N(1)–Co(1)–N(6)	110,84(10)	110,96(7)
	Cl(2)–Co(1)–N(3)	101,13(6)	98,26(6)	97,43(9)		N(1)–Co(1)–N(7)	87,92(11)	87,75(6)
	C(1)–N(1)–C(5)	118,5(2)	118,3(2)			N(2)–Co(1)–N(5)	112,19(10)	112,74(7)
	C(6)–N(2)–C(10)	120,5(2)	119,2(2)			N(2)–Co(1)–N(6)	169,23(11)	168,70(7)
	C(11)–N(3)–C(15)	118,5(2)	118,1(2)			N(2)–Co(1)–N(7)	97,25(10)	96,59(7)
	C(1)–N(1)–C(3)			109,8(4)		N(3)–Co(1)–N(5)	92,21(11)	92,67(7)
	C(4)–N(2)–C(8)			118,6(3)		N(3)–Co(1)–N(6)	97,21(10)	96,71(7)
	C(9)–N(3)–C(11)			111,1(3)		N(3)–Co(1)–N(7)	97,26(11)	97,42(7)
cząsteczka B	N(4)–Co(2)–N(5)	74,70(7)				C(1)–N(1)–C(3)	110,2(3)	110,15(19)
	N(5)–Co(2)–N(6)	74,34(8)				C(4)–N(2)–C(8)	118,9(3)	118,75(18)
	N(4)–Co(2)–N(6)	139,87(8)				C(9)–N(3)–C(11)	110,4(3)	110,97(18)
	Cl(3)–Co(2)–N(4)	99,46(6)				C(17)–N(5)–C(19)	111,1(3)	110,65(18)
	Cl(3)–Co(2)–N(5)	162,69(7)				C(20)–N(6)–C(24)	118,7(3)	118,58(18)
	Cl(3)–Co(2)–N(6)	102,55(6)				C(25)–N(7)–C(27)	110,8(3)	110,87(18)
	Cl(4)–Co(2)–N(4)	106,05(6)				N(9)–Co(2)–N(10)	103,26(15)	103,22(8)
	Cl(4)–Co(2)–N(5)	90,86(6)				N(9)–Co(2)–N(11)	112,06(17)	112,33(9)
	Cl(4)–Co(2)–N(6)	99,32(6)				N(9)–Co(2)–N(12)	114,03(15)	113,80(8)
	Cl(3)–Co(2)–Cl(4)	106,44(3)				N(10)–Co(2)–N(11)	113,70(18)	114,46(9)
	C(20)–N(4)–C(24)	118,9(2)				N(10)–Co(2)–N(12)	107,64(16)	107,70(8)
	C(25)–N(5)–C(29)	121,2(2)				N(11)–Co(2)–N(12)	106,25(14)	105,48(8)
	C(30)–N(6)–C(34)	118,1(2)				N(9)–C(33)–S(5)	178,9(4)	178,9(2)
						N(10)–C(34)–S(6)	177,6(5)	179,4(2)
						N(11)–C(35)–S(7)	178,6(4)	178,5(2)
						N(12)–C(36)–S(8)	179,2(4)	179,0(2)

**Tabela S20.** Krótkie wiązania wodorowe w związkach Co(II).

D–H...A	D–H [Å]	H...A [Å]	D–A [Å]	D–H...A [°]
<b>Co1</b>				
(a) = -x,1-y,-1-z; (b) = x,y,-1+z; (c) = 2-x,-y,-z;				
C(4)–H(4)...Cl(2) <sup>a</sup>	0,93	2,76	3,633(3)	156,3
C(9)–H(9)...Cl(3) <sup>b</sup>	0,93	2,82	3,620(3)	145,4
C(23)–H(23)...Cl(4) <sup>c</sup>	0,93	2,81	3,707(3)	163,3
C(36)–H(36)...Cl(1)	0,93	2,82	3,725(3)	165,4
<b>Co2</b>				
(d) = 1-x,1-y,-z; (e) = -x,1-y,-z; (f) = 1-x,1-y,1-z				
C(3)–H(3)...Cl(2) <sup>d</sup>	0,93	2,81	3,567(3)	138,8
C(4)–H(4)...Cl(1) <sup>e</sup>	0,93	2,82	3,656(3)	150,4
C(12)–H(12)...Cl(2) <sup>f</sup>	0,93	2,81	3,582(3)	140,9
<b>Co3</b>				
(g) = 1-x,1-y,1-z				
C(16)–H(16)...Cl(2) <sup>g</sup>	0,96	2,82	3,7349(4)	160,0
<b>Co4 (295 K)</b>				
(h) = 1/2-x,1/2+y,1/2-z; (i) = 1/2+x,3/2-y,1/2+z; (j) = 1-x,2-y,-z				
C(17)–H(17)...S(7) <sup>h</sup>	0,93	2,80	3,7151(2)	169,0
C(27)–H(27)...S(6) <sup>i</sup>	0,93	2,81	3,6287(2)	147,0
C(31)–H(31)...N(12) <sup>j</sup>	0,93	2,59	3,4703(2)	157,0
<b>Co4 (115 K)</b>				
(k) = 1/2-x,-1/2+y,1/2-z; (l) = 1/2+x,1/2-y,-1/2+z; (m) = 1/2-x,1/2+y,1/2-z; (n) = x,1+y,z				
C(15)–H(15)...S(7) <sup>k</sup>	0,93	2,87	3,7061(1)	150,00
C(17)–H(17)...S(7) <sup>l</sup>	0,93	2,78	3,6922(1)	167,00
C(27)–H(27)...S(6) <sup>m</sup>	0,93	2,80	3,6085(1)	146,00
C(31)–H(31)...N(12) <sup>n</sup>	0,93	2,53	3,3941(1)	154,00

**Tabela S21.** Krótkie oddziaływania typu  $\pi \cdots \pi$  w związkach Co(II).

Cg(I)···Cg(J)	Cg(I)···Cg(J) [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
<b>Co1</b>						
(a) = -x,1-y,-1-z; (b) = 1-x,1-y,-1-z; (c) = 1-x,-y,-1-z; (d) = 2-x,-y,-z; (e) = 1-x,-y,-z Cg(1) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia O(2)/C(35)/C(36)/C(37)/C(38); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(5)/C(25)/C(26)/C(27)/C(28)/C(29)						
Cg(1)···Cg(2) <sup>a</sup>	3,9074(16)	1,44(13)	30,41	31,28	-3,3393(11)	-3,3699(11)
Cg(1)···Cg(2) <sup>b</sup>	3,7107(16)	1,44(13)	21,23	21,69	3,4481(11)	3,4588(11)
Cg(3)···Cg(3) <sup>c</sup>	3,8473(15)	0	30,10	30,10	-3,3285(11)	-3,3285(11)
Cg(4)···Cg(5) <sup>d</sup>	3,9310(18)	7,53(17)	26,74	32,87	3,3015(14)	3,5106(11)
Cg(5)···Cg(6) <sup>e</sup>	3,9768(15)	5,51(12)	26,25	31,59	-3,3874(11)	-3,5667(9)
<b>Co2</b>						
(f) = 1-x,1-y,-z; (g) = -x,1-y,-z; (h) = -x,1-y,1-z Cg(1) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10); Cg(3) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(11)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15)						
Cg(1)···Cg(1) <sup>f</sup>	3,8834(17)	0	28,06	28,06	3,4270(11)	3,4271(11)
Cg(1)···Cg(2) <sup>g</sup>	3,7130(16)	3,49(13)	25,89	22,45	-3,4316(11)	-3,3402(11)
Cg(2)···Cg(3) <sup>h</sup>	3,9795(17)	3,24(14)	22,10	21,20	3,7103(11)	3,6870(13)
<b>Co3</b>						
(i) = 1-x,2-y,1-z; (j) = 1-x,1-y,1-z Cg(1) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(2)/C(1)/N(1)/C(3); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(4)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8); Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(11)/C(10)						
Cg(1)···Cg(2) <sup>i</sup>	3,666(2)	5,6(2)	14,6	16,4	3,5175(18)	3,5487(16)
Cg(3)···Cg(2) <sup>j</sup>	3,631(2)	1,0(2)	16,1	16,7	3,4785(17)	3,4891(16)
<b>Co4 (295 K)</b>						
(k) = 1-x,2-y,1-z; (l) = 1-x,2-y,-z; (m) = 1-x,3-y,-z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(11)/C(10); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia S(3)/C(18)/C(17)/N(5)/C(19); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(8)/C(28)/C(29)/C(30)/C(31)						
Cg(3)···Cg(4) <sup>k</sup>	3,950(2)	15,0(2)	16,8	22,9	3,6378(15)	3,7817(17)
Cg(5)···Cg(6) <sup>l</sup>	3,815(2)	12,5(2)	21,6	31,8	3,2412(14)	3,5477(18)
Cg(6)···Cg(6) <sup>m</sup>	3,934(3)	0,0(2)	28,9	28,9	3,4439(18)	3,4437(18)
<b>Co4 (115 K)</b>						
(n) = 2-x,2-y,1-z; (o) = 2-x,2-y,-z; (p) = 2-x,3-y,-z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(11)/C(10); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia S(3)/C(18)/C(17)/N(5)/C(19); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia N(8)/C(28)/C(29)/C(30)/C(31)						
Cg(3)···Cg(4) <sup>n</sup>	3,9120(13)	15,52(12)	18,0	23,6	3,5834(8)	3,7208(10)
Cg(5)···Cg(6) <sup>o</sup>	3,7910(14)	13,60(13)	21,3	33,2	3,1738(9)	3,5317(11)
Cg(6)···Cg(6) <sup>p</sup>	3,8399(16)	0,00(15)	28,5	28,5	3,3756(11)	3,3756(11)

$\alpha$  = kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami Cg(I) i Cg(J);

Cg(I)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(I) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

Cg(J)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(J) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\beta$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{l}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\gamma$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

**Tabela S22.** Oddziaływania typu X—Y...Cg(J)( $\pi$ -ring) związków Co(II).

Y-X(I)...Cg(J)	X(I)...Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	$\gamma$ [°]	Y-X(I)...Cg(J) [°]
<b>Co2</b>				
(a) = x,-1+y,z Cg(7) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)				
Co(1)-Cl(1)...Cg(7) <sup>a</sup>	3,7021(17)	3,478	20,03	146,90(4)
<b>Co3</b>				
(b) = 1-x,2-y,1-z; (c) = 1-x,1-y,1-z Cg(1) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(2)/C(1)/N(1)/C(3); Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(9)/N(3)/C(11)/C(10)				
C(17)-N(5)...Cg(3) <sup>b</sup>	3,781(7)	-3,562	19,61	75,7(5)
C(19)-N(6)...Cg(1) <sup>c</sup>	3,495(8)	3,470	6,86	95,4(6)
C(17)-N(5)...Cg(3) <sup>b</sup>	3,781(7)	-3,562	19,61	75,7(5)
<b>Co4 (295 K)</b>				
(d) = 1-x,2-y,1-z; (e) = 1-x,1-y,1-z; (f) = 1-x,2-y,-z; (g) = 1/2-x,1/2+y,1/2-z; (h) = x,1+y,z Cg(7) oznacza centroidę pierścienia S(4)/C(25)/N(7)/C(27)/C(26); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(8) oznacza centroidę pierścienia N(6)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(4)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8); Cg(1) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(2)/C(1)/N(1)/C(3)				
C(14)-H(14)...Cg(7) <sup>d</sup>	2,90	-2,84	11,32	141
C(16)-H(16C)...Cg(4) <sup>e</sup>	2,90	-2,82	13,57	161
C(33)-S(5)...Cg(8) <sup>f</sup>	3,7666(19)	-3,601	17,07	127,82(16)
C(35)-S(7)...Cg(2) <sup>g</sup>	3,858(2)	-3,830	6,90	77,17(16)
C(36)-S(8)...Cg(1) <sup>h</sup>	3,4764(19)	-3,465	4,52	152,58(16)
<b>Co4 (115 K)</b>				
(i) = 2-x,2-y,1-z; (j) = 2-x,1-y,1-z; (k) = x,1+y,z; (l) = 1/2+x,5/2-y,-1/2+z; (m) = 2-x,2-y,-z; (n) = 2-x,3-y,-z Cg(7) oznacza centroidę pierścienia S(4)/C(25)/N(7)/C(27)/C(26); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(12)/C(13)/C(14)/C(15); Cg(8) oznacza centroidę pierścienia N(6)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(4)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8); Cg(1) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(2)/C(1)/N(1)/C(3)				
C(14)-H(14)...Cg(7) <sup>i</sup>	2,82	-2,77	10,77	141
C(16)-H(16C)...Cg(4) <sup>j</sup>	2,89	-2,79	14,74	162
C(33)-S(5)...Cg(8) <sup>k</sup>	3,6919(11)	-3,546	16,18	128,99(9)
C(35)-S(7)...Cg(2) <sup>l</sup>	3,8214(11)	-3,780	8,40	74,55(8)
C(36)-S(8)...Cg(1) <sup>m</sup>	3,4030(11)	-3,391	4,78	151,08(8)
C(36)-S(8)...Cg(8) <sup>n</sup>	3,9967(10)	3,517	28,36	61,90(8)

X-Perp = odległość prostopadła między atomem X a płaszczyzną utworzoną przez pierścień J

$\gamma$  = kąt między wektorem X(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J.

**REN**

**Tabela S23.** Parametry krystalograficzne związków Re(I).

Związek	Re5	Re6	Re7	Re8	Re9	Re10	Re11
	[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(thio-dtpy)]	[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(mepyr-dtpy)]	[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(2-quin-dtpy)]	[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(etcarb-dtpy)]·H <sub>2</sub> O	[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(carb-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -dtpy)]	[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(2-quin-dppy)]	[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(etcarb-dppy)]
<b>Wzór sumaryczny</b>	C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> Re	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Re	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ReS <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ReS <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ReS <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Re
<b>Masa molowa [g/mol]</b>	633,11	630,10	678,14	762,25	833,33	668,07	734,17
<b>Temperatura [K]</b>	298,0(2)	298,0(2)	295,0(2)	298,0(2)	295,0(2)	295,0(2)	295,0(2)
<b>Długość fali [Å]</b>	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
<b>Układ krystalograficzny</b>	Rombowy	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny
<b>Grupa przestrzenna</b>	Pbca	P2 <sub>1</sub> /n	I2/a	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P1	P1
<b>Parametry sieciowe [Å, °]</b>	a <sub>0</sub> = 11,6598(3) b <sub>0</sub> = 16,1704(6) c <sub>0</sub> = 20,9566(6)	a <sub>0</sub> = 10,3501(3) b <sub>0</sub> = 11,0261(5) c <sub>0</sub> = 18,3976(7)  β = 93,019(3)	a <sub>0</sub> = 16,2742(5) b <sub>0</sub> = 10,3926(4) c <sub>0</sub> = 27,6555(10)  β = 95,475(3)	a <sub>0</sub> = 13,6914(6) b <sub>0</sub> = 14,0788(8) c <sub>0</sub> = 15,8901(6)  β = 107,775(4)	a <sub>0</sub> = 11,7396(4) b <sub>0</sub> = 19,1817(6) c <sub>0</sub> = 14,7305(5)  β = 108,308(3)	a <sub>0</sub> = 6,9264(3) b <sub>0</sub> = 10,9363(5) c <sub>0</sub> = 15,5294(6) α = 84,633(3) β = 85,083(3) γ = 79,274(4)	a <sub>0</sub> = 7,0163(3) b <sub>0</sub> = 13,6228(5) c <sub>0</sub> = 15,2110(4) α = 73,340(3) β = 87,710(3) γ = 82,716(3)
<b>Objętość [Å<sup>3</sup>]</b>	3951,2(2)	2096,64(14)	4656,1(3)	2916,7(3)	3149,18(18)	1147,91(9)	1381,61(9)
<b>Liczba Z</b>	8	4	8	4	4	2	2
<b>Gęstość obliczona [mg/m<sup>3</sup>]</b>	2,129	1,996	1,758	1,736	1,758	1,933	1,765
<b>Współczynnik absorpcji [mm<sup>-1</sup>]</b>	6,629	6,152	5,548	4,441	4,121	5,452	4,538
<b>F(000)</b>	2416	1208	2608	1488	1632	644	716
<b>Wymiary monokryształu [mm]</b>	0,07×0,06×0,03	0,18×0,07×0,03	0,29×0,23×0,04	0,25×0,16×0,05	0,18×0,14×0,09	0,41×0,05×0,02	0,14×0,06×0,06
<b>Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]</b>	3,49 – 25,05	3,43 – 25,05	3,67 – 25,05	3,44 – 25,05	3,41 – 25,05	3,36 – 25,05	3,24 – 25,05
<b>Zakres wskaźników Millera</b>	-13 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 12 -24 ≤ l ≤ 23	-12 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 21	-19 ≤ h ≤ 19 -12 ≤ k ≤ 10 -28 ≤ l ≤ 32	-13 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13 -22 ≤ k ≤ 19 -14 ≤ l ≤ 17	-8 ≤ h ≤ 8 -12 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18	-8 ≤ h ≤ 8 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 18
<b>Zebrane refleksy</b>	12761	9529	10925	14010	8334	10236	12007
<b>Refleksy niezależne</b>	3486 (R <sub>int</sub> = 0,0395)	3686 (R <sub>int</sub> = 0,0440)	4111 (R <sub>int</sub> = 0,0350)	5159 (R <sub>int</sub> = 0,0606)	5555 (R <sub>int</sub> = 0,0359)	4063 (R <sub>int</sub> = 0,0425)	4899 (R <sub>int</sub> = 0,0381)
<b>Kompletność do 2θ [%]</b>	99,8	99,8	99,7	99,7	99,7	99,7	99,8
<b>Min. i max. absorpcji</b>	1,000 i 0,403	1,000 i 0,286	0,043 i 1,000	1,000 i 0,375	0,296 i 1,000	0,399 i 1,000	0,688 i 1,000
<b>Dane/parametry uściślone/parametry</b>	3486/0/262	3686/0/272	4111/0/307	5159/0/362	5555/0/416	4063/0/325	4899/0/371
<b>Dobroć dopasowania oparta na F<sup>2</sup></b>	1,027	0,999	1,023	1,041	1,043	0,982	1,024
<b>R<sub>1</sub>, wR<sub>2</sub> (I&gt;2σ(I))</b>	R <sub>1</sub> = 0,0282 wR <sub>2</sub> = 0,0577	R <sub>1</sub> = 0,0358 wR <sub>2</sub> = 0,0763	R <sub>1</sub> = 0,0288 wR <sub>2</sub> = 0,0632	R <sub>1</sub> = 0,471 wR <sub>2</sub> = 0,1139	R <sub>1</sub> = 0,0290 wR <sub>2</sub> = 0,0667	R <sub>1</sub> = 0,0342 wR <sub>2</sub> = 0,0543	R <sub>1</sub> = 0,0270 wR <sub>2</sub> = 0,0467
<b>R<sub>1</sub>, wR<sub>2</sub> (dla wszystkich indeksów)</b>	R <sub>1</sub> = 0,0449 wR <sub>2</sub> = 0,0621	R <sub>1</sub> = 0,0465 wR <sub>2</sub> = 0,0814	R <sub>1</sub> = 0,0399 wR <sub>2</sub> = 0,0676	R <sub>1</sub> = 0,0674 wR <sub>2</sub> = 0,1257	R <sub>1</sub> = 0,0387 wR <sub>2</sub> = 0,0707	R <sub>1</sub> = 0,0458 wR <sub>2</sub> = 0,0570	R <sub>1</sub> = 0,0324 wR <sub>2</sub> = 0,0482
<b>Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [e Å<sup>-3</sup>]</b>	0,720 i –0,624	1,510 i –1,331	0,571 i –0,835	1,353 i –0,581	0,903 i –0,847	0,825 i –0,909	0,624 i –0,625

**Tabela S24.** Najważniejsze długości wiązań i wartości kątów w związkach Re(I).

Wiązanie [Å]	Re5	Re6	Re7	Re8	Re9	Re10	Re11
Re(1)–C(1)	1,940(6)	1,916(6)	1,925(5)	1,925(9)	1,904(5)	1,915(6)	1,916(4)
Re(1)–C(2)	1,885(6)	1,924(8)	1,908(6)	1,903(9)	1,903(5)	1,905(7)	1,923(4)
Re(1)–C(3)	1,912(6)	1,902(7)	1,889(6)	1,935(9)	1,907(5)	1,882(7)	1,911(4)
Re(1)–N(1)	2,164(4)	2,167(4)	2,141(4)	2,150(6)	2,157(3)	2,161(4)	2,152(3)
Re(1)–N(2/3)	2,226(4)	2,230(5)	2,253(3)	2,228(5)	2,252(3)	2,211(4)	2,216(3)
Re(1)–Cl(1)	2,4851(13)	2,4762(16)	2,4679(13)	2,4794(19)	2,4906(11)	2,4913(15)	2,4933(9)
C(1)–O(1)	1,135(6)	1,158(7)	1,144(6)	1,140(9)	1,161(5)	1,153(6)	1,152(5)
C(2)–O(2)	1,156(6)	1,124(9)	1,137(6)	1,141(10)	1,138(6)	1,157(7)	1,137(4)
C(3)–O(3)	1,145(6)	1,133(8)	1,162(6)	1,111(9)	1,134(5)	1,160(7)	1,131(4)
Kąt [°]	Re5	Re6	Re7	Re8	Re9	Re10	Re11
C(1)–Re(1)–N(1)	174,84(18)	173,0(2)	175,49(19)	172,6(3)	174,66(14)	173,9(2)	175,23(12)
C(1)–Re(1)–N(2/3)	102,50(18)	99,4(2)	102,53(17)	101,7(3)	100,97(15)	102,46(18)	102,15(14)
C(2)–Re(1)–N(1)	96,20(19)	97,6(2)	93,29(17)	95,9(3)	94,93(16)	96,5(2)	94,58(14)
C(2)–Re(1)–N(2/3)	169,22(18)	168,9(2)	165,45(16)	169,8(3)	168,54(15)	170,7(2)	169,34(14)
C(3)–Re(1)–N(1)	95,77(18)	94,3(2)	92,65(17)	94,8(3)	93,97(15)	97,09(19)	92,98(13)
C(3)–Re(1)–N(2/3)	96,0(2)	98,2(2)	98,73(16)	96,7(3)	97,29(16)	94,77(18)	95,73(13)
C(1)–Re(1)–C(2)	86,9(2)	87,8(3)	88,9(2)	87,4(4)	89,15(18)	86,8(2)	87,91(16)
C(2)–Re(1)–C(3)	89,6(2)	90,2(3)	89,8(2)	87,6(4)	88,1(2)	86,4(3)	87,48(16)
C(1)–Re(1)–C(3)	88,4(2)	89,9(3)	91,3(2)	91,9(3)	89,61(18)	88,2(2)	91,19(16)
N(1)–Re(1)–N(2)	74,09(14)	74,59(18)	74,68(13)	74,57(19)	74,66(12)	74,17(15)	75,13(11)
C(1)–Re(1)–Cl(1)	91,71(16)	92,70(19)	92,21(18)	89,5(2)	91,05(13)	91,66(18)	90,68(11)
C(2)–Re(1)–Cl(1)	92,46(16)	91,9(2)	90,90(16)	93,9(3)	92,49(15)	96,2(2)	94,51(11)
C(3)–Re(1)–Cl(1)	177,98(18)	176,73(19)	176,46(13)	178,0(2)	179,15(14)	177,38(16)	177,32(10)
N(1)–Re(1)–Cl(1)	84,02(11)	82,89(13)	83,84(12)	83,66(14)	85,34(9)	82,93(12)	85,08(7)
N(2/3)–Re(1)–Cl(1)	82,03(10)	79,39(11)	79,86(9)	81,54(14)	82,05(8)	82,71(11)	81,99(7)

Tabela S25. Krótkie wiązania wodorowe w związkach Re(I).

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D-A [Å]	D-H...A [°]
<b>Re5</b>				
(a) = -1/2+x, 1/2-y, 2-z; (b) = 1-x, 1-y, 2-z				
C(8)-H(8)...Cl(1) <sup>a</sup>	0,93	2,81	3,736(5)	172,7
C(10)-H(10)...S(3)	0,93	2,67	3,085(5)	108,1
C(13)-H(13)...S(3) <sup>b</sup>	0,93	2,87	3,725(6)	153,6
C(16)-H(16)...Cl(1) <sup>d</sup>	0,93	2,69	3,620(5)	175,6
<b>Re6</b>				
(c) = -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; (d) = 5/2-x, 1/2+y, 1/2-z; (e) = 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; (f) = 1+x, y, z, g: 3-x, -y, 1-z				
C(8)-H(8)...S(1)	0,93	2,86	3,222(6)	104,0
C(13)-H(13)...S(1) <sup>c</sup>	0,93	2,87	3,456(7)	122,0
C(14)-H(14)...N(3) <sup>d</sup>	0,93	2,61	3,522(8)	168,0
C(17)-H(17)...O(3) <sup>e</sup>	0,93	2,60	3,449(9)	153,0
C(19)-H(19B)...Cl(1) <sup>f</sup>	0,96	2,72	3,555(7)	145,0
C(19)-H(19C)...Cl(1) <sup>g</sup>	0,96	2,68	3,634(8)	171,0
<b>Re7</b>				
(g) = -1/2+x, 1-y, z; (h) = 1/2-x, -1+y, 1-z				
C(4)-H(4)...N(3) <sup>g</sup>	0,93	2,55	3,184(7)	126,00
C(8)-H(8)...S(1)	0,93	2,87	3,233(5)	105,00
C(10)-H(10)...N(4)	0,93	2,48	2,787(6)	100,00
C(21)-H(21)...Cl(1)	0,93	2,76	3,595(7)	150,00
<b>Re8</b>				
(i) = 1-x, 2-y, -z; (j) = 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; (k) = x, y, -1+z				
O(4)-H(4O)...S(1)	0,84	2,50	3,323(17)	166,9
O(4)-H(4P)...N(3) <sup>i</sup>	0,91	2,35	3,235(17)	164,6
C(8)-H(8)...S(1)	0,93	2,85	3,231(7)	105,8
C(14)-H(14)...Cl(1) <sup>j</sup>	0,93	2,82	3,603(13)	142,2
C(27)-H(27B)...O(1) <sup>k</sup>	0,97	2,56	3,281(11)	131,8
<b>Re9</b>				
(l) = 2-x, -1/2+y, 3/2-z				
C(8)-H(8)...S(1)	0,93	2,85	3,206(4)	104,00
C(30)-H(30)...O(3) <sup>l</sup>	0,93	2,57	3,204(8)	126,00
<b>Re10</b>				
(m) = 1-x, 2-y, 1-z; (n) = 2-x, 1-y, 2-z				
C(9)-H(9)...N(6)	0,93	2,47	2,783(7)	100,00
C(15)-H(15)...O(1) <sup>m</sup>	0,93	2,45	3,276(8)	148,00
C(23)-H(23)...O(3) <sup>n</sup>	0,93	2,54	3,260(9)	134,00
<b>Re11</b>				
(o) = 1-x, 1-y, 2-z				
C(28)-H(28)...Cl(1) <sup>o</sup>	0,93	2,78	3,566(4)	143,00

Tabela S26. Krótkie oddziaływania typu  $\pi\cdots\pi$  w związkach Re(I).

Cg(I)...Cg(J)	Cg(I)...Cg(J) [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
<b>Re5</b>						
(a) = -x, 1-y, 2-z						
Cg(4) oznacza centroidę pierścienia S(3)/C(15)/C(16)/C(17)/C(18); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)/C(12)						
Cg(4)...Cg(5) <sup>a</sup>	3,598(3)	5,5(2)	22,0	16,8	3,443(2)	3,3367(18)
<b>Re7</b>						
(b) = 1/2-x, y, 1-z; (c) = -x, -y, 1-z						
Cg(5) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(12)/N(3)/C(14)/C(13); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia C(18)/C(19)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)/C(11); Cg(8) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(15)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19)						
Cg(5)...Cg(6) <sup>b</sup>	3,864(3)	28,9(2)	29,9	1,2	3,8631(18)	3,349(2)
Cg(7)...Cg(8) <sup>c</sup>	3,714(2)	0,9(2)	15,2	16,1	3,5690(17)	3,5838(18)
<b>Re8</b>						
(d) = 1/2+x, 3/2-y, 1/2+z; (e) = -x, 2-y, -1-z						
Cg(2) oznacza centroidę pierścienia S(1)/C(5)/C(4)/N(1)/C(6); Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(18)/C(25)/C(24)/C(19); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)/C(11); Cg(6) oznacza centroidę pierścienia C(15)/C(16)/C(17)/C(18)/C(25)/C(26); Cg(7) oznacza centroidę pierścienia C(19)/C(20)/C(21)/C(22)/C(23)/C(24)						
Cg(2)...Cg(4) <sup>d</sup>	3,829(4)	5,4(4)	24,6	19,2	3,616(3)	3,481(3)
Cg(2)...Cg(6) <sup>d</sup>	3,845(4)	6,4(3)	17,7	19,4	3,626(3)	3,663(3)
Cg(5)...Cg(7) <sup>d</sup>	3,653(4)	6,0(3)	17,6	23,6	3,347(3)	3,481(3)
Cg(7)...Cg(7) <sup>e</sup>	3,617(5)	0,0(4)	18,8	18,8	3,423(3)	3,424(3)
<b>Re9</b>						
(f) = 2-x, 1-y, 1-z						
Cg(1) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)/C(11); Cg(2) oznacza centroidę pierścienia C(21)/C(22)/C(23)/C(24)/C(25)/C(26)						
Cg(1)...Cg(2) <sup>f</sup>	3,714(3)	12,9(2)	14,1	26,8	3,3136(18)	3,603(2)

<b>Re10</b> (g) = 2-x, 1-y, 2-z Cg(10) oznacza centroidę pierścienia N(1)/C(4)/C(5)/N(2)/C(6)/C(7); Cg(11) oznacza centroidę pierścienia C(17)/C(18)/C(19)/C(26)/C(27)/C(7)						
Cg(10)•••Cg(11) <sup>g</sup>	3,901(3)	10,3(3)	27,8	33,7	3,244(2)	3,450(2)
<b>Re11</b> (h) = 1-x, 1-y, 2-z; (i) = 2-x, 1-y, 2-z Cg(12) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(14)/C(15)/C(16)/C(17)/C(18); Cg(13) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(12)/N(3)/C(13)/C(14)						
Cg(12)•••Cg(13) <sup>h</sup>	3,943(2)	10,57(18)	37,6	27,0	3,3570(15)	3,1260(15)
Cg(12)•••Cg(13) <sup>i</sup>	3,595(2)	10,57(18)	16,6	21,0	3,5311(15)	3,4447(15)

$\alpha$  = kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami Cg(I) i Cg(J);

Cg(I)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(I) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

Cg(J)-Perp = odległość prostopadła pierścienia Cg(J) od płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\beta$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{l}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień I;

$\gamma$  = kąt między wektorem Cg(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J;

**Tabela S27.** Oddziaływania typu X—Y•••Cg(J)( $\pi$ -ring) związków Re(I).

Y-X(I)•••Cg(J)	X(I)•••Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	$\gamma$ [°]	Y-X(I)•••Cg(J) [°]
<b>Re5</b> Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(12)/N(3)/C(14)/C(13)				
C(1)-O(1)•••Cg(3)	3,160(5)	-3,142	6,17	82,8(3)
<b>Re6</b> (a) = 3-x, 1-y, 1-z Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(12)/N(3)/C(14)/C(13); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(2)/C(7)/C(8)/C(9)/C(10)/C(12)				
C(1)-O(1)•••Cg(3)	3,382(6)	-3,319	11,10	84,6(4)
C(3)-O(3)•••Cg(5) <sup>a</sup>	3,345(6)	3,267	12,37	136,5(5)
<b>Re7</b> Cg(5) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(12)/N(3)/C(14)/C(13)				
C(1)-O(1)•••Cg(5)	3,278(5)	3,273	3,13	82,7(3)
<b>Re8</b> Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(12)/N(3)/C(14)/C(13)				
C(1)-O(1)•••Cg(3)	3,294(9)	3,288	3,49	81,9(6)
<b>Re9</b> Cg(3) oznacza centroidę pierścienia S(2)/C(12)/N(3)/C(14)/C(13)				
C(1)-O(1)•••Cg(3)	3,230(4)	-3,216	5,24	84,0(3)
<b>Re10</b> (b) = -1+x, y, z Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(8)/C(9)/C(10)/C(11)/C(12); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(13)/C(14)/N(5)/C(15)/C(16)				
Re(1)-Cl(1)•••Cg(4) <sup>b</sup>	3,691(2)	3,647	8,85	161,68(6)
C(1)-O(1)•••Cg(5)	3,124(5)	-3,121	2,07	85,0(4)
<b>Re11</b> (c) = -1+x, y, z Cg(4) oznacza centroidę pierścienia N(3)/C(8)/C(9)/C(10)/C(11)/C(12); Cg(5) oznacza centroidę pierścienia N(4)/C(13)/C(14)/N(5)/C(15)/C(16)				
Re(1)-Cl(1) ••• Cg(4) <sup>c</sup>	3,8372(17)	3,737	13,10	163,64(4)
C(1)-O(1) ••• Cg(5)	3,129(4)	-3,122	3,81	86,8(3)

X-Perp = odległość prostopadła między atomem X a płaszczyzną utworzoną przez pierścień J

$\gamma$  = kąt między wektorem X(I)→Cg(J) oraz wektorem  $\vec{j}$  będącym normalną do płaszczyzny utworzonej przez pierścień J.



## HRMS

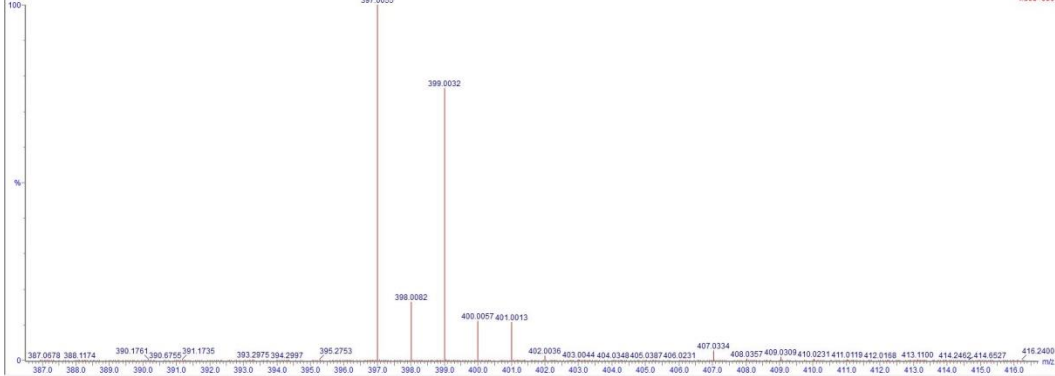
### Multiple Mass Analysis: 2 mass(es) processed

Tolerance = 20.0 PPM / DBE: min = -20.0, max = 100.0  
Element prediction: Off  
Number of isotope peaks used for i-FTT = 2  
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions  
15 formula(s) evaluated with 2 results within limits (up to 5 closest results for each mass)  
Elements Used:

Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FTT	i-FTT Norm	Fit Conf %	C	H	N	O	Cl	Cu
397.0055	100.00	397.0048	1.2	3.0	14.5	C39 H43 N3 O Cl Cu	263.5	n/a	n/a	19	13	3	1	1	1
399.0032	76.59	399.9966	6.6	16.5	9.5	C16 H16 N3 O Cl2 Cu	270.1	n/a	n/a	16	16	3	1	2	1

Cu169.3 272 (0.614) Cm (269.281)

1. TOF MS ES+



## Cu1

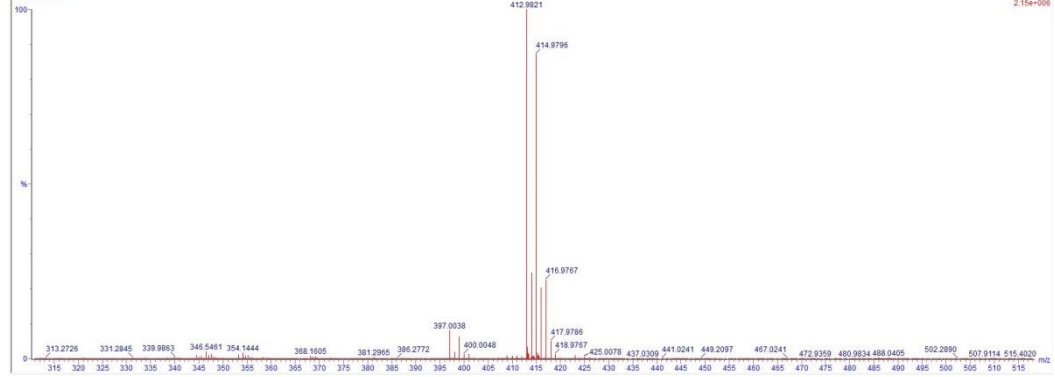
### Multiple Mass Analysis: 2 mass(es) processed

Tolerance = 20.0 PPM / DBE: min = -20.0, max = 20.0  
Element prediction: Off  
Number of isotope peaks used for i-FTT = 2  
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions  
421 formula(s) evaluated with 15 results within limits (up to 5 closest results for each mass)  
Elements Used:

Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FTT	i-FTT Norm	Fit Conf %	C	H	N	S	Cl	Cu
412.9821	100.00	412.9813	0.6	1.5	14.5	C39 H43 N3 S Cl Cu	487.7	0.613	66.56	19	13	3	1	1	1
412.9774	4.7	412.9774	0.0	0.0	14.5	C17 H15 N2 S Cl Cu	468.9	1.599	20.21	17	15	2	3	2	1
412.9848	-2.7	412.9848	0.0	0.0	14.5	C16 H17 N3 S Cl Cu	470.0	2.760	6.33	16	17	3	2	1	1
412.9833	-1.2	412.9833	0.0	0.0	14.5	C18 H18 N3 S Cl Cu	470.1	2.390	6.34	18	18	1	1	2	1
412.9867	-4.6	412.9867	0.0	0.0	14.5	C15 H22 N3 S Cl Cu	471.7	4.862	1.15	15	22	1	2	2	1
414.9750	87.21	414.9750	0.0	0.0	14.5	C14 H15 N3 S Cl Cu	478.2	1.149	31.70	14	15	5	2	1	1
414.9787	0.9	414.9787	0.0	0.0	14.5	C11 H29 N3 S Cl Cu	478.2	1.243	28.85	11	29	5	3	1	1
414.9738	6.9	414.9738	0.0	0.0	14.5	C16 H16 N3 S Cl Cu	478.4	1.647	10.36	16	16	9	1	1	1

Cu192.321 (0.707)

1. TOF MS ES+



## Cu2

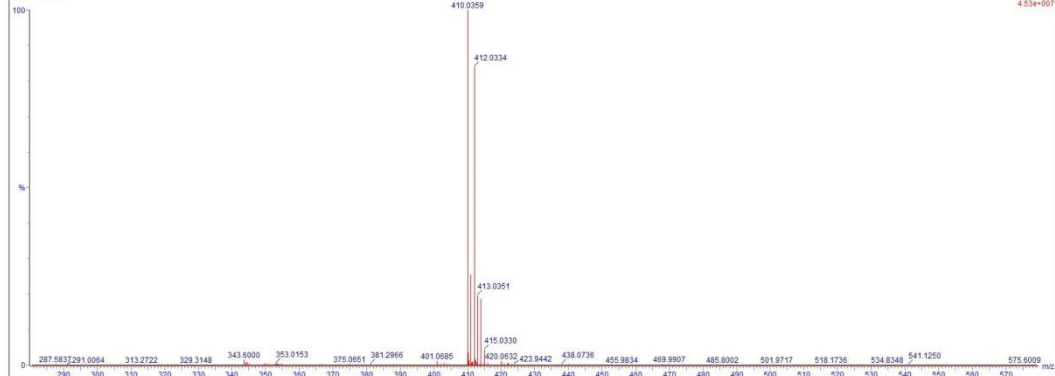
### Multiple Mass Analysis: 2 mass(es) processed

Tolerance = 20.0 PPM / DBE: min = -20.0, max = 20.0  
Element prediction: Off  
Number of isotope peaks used for i-FTT = 2  
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions  
90 formula(s) evaluated with 3 results within limits (up to 5 closest results for each mass)  
Elements Used:

Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FTT	i-FTT Norm	Fit Conf %	C	H	N	Cl	Cu
410.0359	100.00	410.0359	0.0	0.0	14.5	C20 H16 N4 Cl Cu	665.5	0.096	90.68	20	16	4	1	1
410.0378	-1.9	410.0378	0.0	0.0	14.5	C19 H21 N2 Cl2 Cu	667.8	2.373	9.32	19	21	2	2	1
412.0334	83.94	412.0334	0.0	0.0	14.5	C17 H18 N4 Cl Cu	660.3	n/a	n/a	17	18	4	2	1

Cu179.49 (0.130) Cm (49.68)

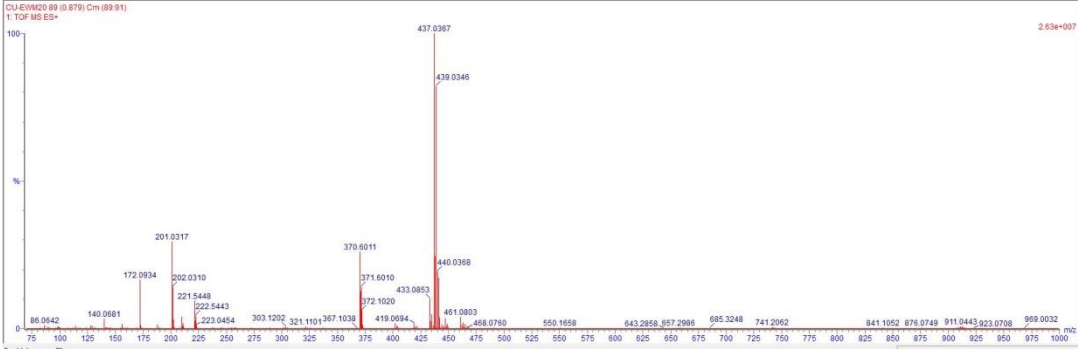
1. TOF MS ES+



## Cu3

Multiple Mass Analysis: 2 mass(es) processed
Tolerance = 1000.0 mDa / DBE: min = -10.0, max = 100.0
Element prediction: Off
Number of isotope peaks used for i-FT = 2
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
12 formula(e) evaluated with 10 results within limits (up to 5 closest results for each mass)
Elements Used:

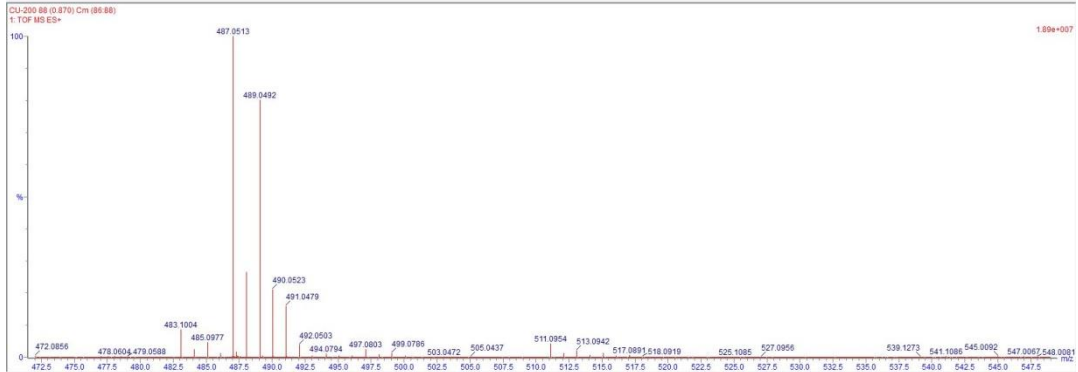
Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FT	i-FT Norm	Ft Conf %	C	H	N	O	Cl	Cu
437.0367	100.00	437.0366	1.1	2.5	15.5	C22 H27 N3 O Cl Cu	566.5	4.114	1.63	22	17	3	1	1	1
		437.1295	-92.8	-212.3	8.5	C21 H29 N3 O Cl Cu	562.4	0.007	98.38	21	29	3	1	1	1
		436.9417	95.0	217.4	22.5	C23 H5 N3 O Cl Cu	569.5	7.116	0.08	23	5	3	1	1	1
437.0346		437.0346	-186.7	-427.2	1.5	C20 H41 N3 O Cl Cu	585.6	22.220	0.00	20	41	3	1	1	1
		437.3173	-280.6	-642.1	-5.5	C19 H53 N3 O Cl Cu	585.0	22.569	0.00	19	53	3	1	1	1
439.0346	82.13	439.0313	-16.7	-38.0	14.5	C22 H29 N3 O Cl Cu	569.1	0.159	85.30	22	19	3	1	1	1
		438.9574	77.2	175.8	25.5	C23 H7 N3 O Cl Cu	570.9	1.857	14.70	23	7	3	1	1	1
		439.1452	-110.6	-251.9	7.5	C21 H31 N3 O Cl Cu	590.5	21.563	0.00	21	31	3	1	1	1
		439.2391	-204.5	-465.8	0.5	C20 H43 N3 O Cl Cu	594.9	25.943	0.00	20	43	3	1	1	1
		439.3330	-286.4	-678.7	-6.5	C19 H55 N3 O Cl Cu	594.9	25.970	0.00	19	55	3	1	1	1



Cu4

Multiple Mass Analysis: 2 mass(es) processed
Tolerance = 1000.0 mDa / DBE: min = -10.0, max = 100.0
Element prediction: Off
Number of isotope peaks used for i-FT = 2
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
12 formula(e) evaluated with 11 results within limits (up to 5 closest results for each mass)
Elements Used:

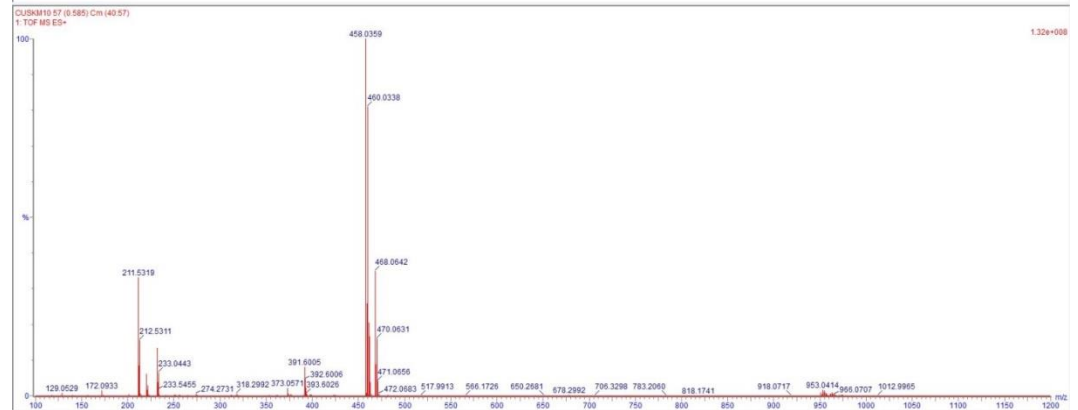
Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FT	i-FT Norm	Ft Conf %	C	H	N	O	Cl	Cu
487.0513	100.00	487.0513	0.0	0.0	18.5	C26 H49 N3 O Cl Cu	530.8	1.452	23.41	26	19	3	1	1	1
		486.9574	93.9	192.8	25.5	C27 H7 N3 O Cl Cu	531.7	2.400	0.96	27	7	3	1	1	1
		487.1452	-93.9	-192.8	11.5	C25 H21 N3 O Cl Cu	529.7	0.391	67.61	25	31	3	1	1	1
487.0492	80.18	487.0391	-187.8	-381.6	4.5	C24 H43 N3 O Cl Cu	557.3	28.139	0.00	24	43	3	1	1	1
		487.3330	-281.7	-578.4	-2.5	C23 H55 N3 O Cl Cu	553.0	23.725	0.00	23	55	3	1	1	1
		489.0669	-17.7	-36.2	17.5	C26 H21 N3 O Cl Cu	538.7	0.361	69.73	26	21	3	1	1	1
		488.9730	76.2	155.8	24.5	C27 H9 N3 O Cl Cu	539.6	1.195	30.27	27	9	3	1	1	1
		489.1608	-111.6	-228.2	10.5	C25 H33 N3 O Cl Cu	564.3	25.929	0.00	25	33	3	1	1	1
		489.2547	-205.5	-420.2	3.5	C24 H45 N3 O Cl Cu	568.7	28.307	0.00	24	45	3	1	1	1
		489.3486	-289.4	-612.2	-3.5	C23 H57 N3 O Cl Cu	552.2	13.864	0.00	23	57	3	1	1	1



Cu5

Multiple Mass Analysis: 2 mass(es) processed
Tolerance = 30.0 mDa / DBE: min = -10.0, max = 100.0
Element prediction: Off
Number of isotope peaks used for i-FT = 2
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
12 formula(e) evaluated with 2 results within limits (all results (up to 1000) for each mass)
Elements Used:

Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FT	i-FT Norm	Ft Conf %	C	H	N	O	Cl	Cu
458.0359	100.00	458.0359	0.0	0.0	18.5	C24 H58 N4 Cl Cu	672.8	0.224	79.92	24	16	4	1	1	1
		458.0126	23.3	50.9	14.5	C21 H17 N4 Cl2 Cu	674.2	1.605	20.08	21	17	4	2	1	1



Cu6

Multiple Mass Analysis: 2 mass(es) processed

Tolerance = 100.0 mDa / DBE: min = 10.0, max = 100.0

Element prediction: OF

Number of isotope peaks used for i-FTT = 2

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

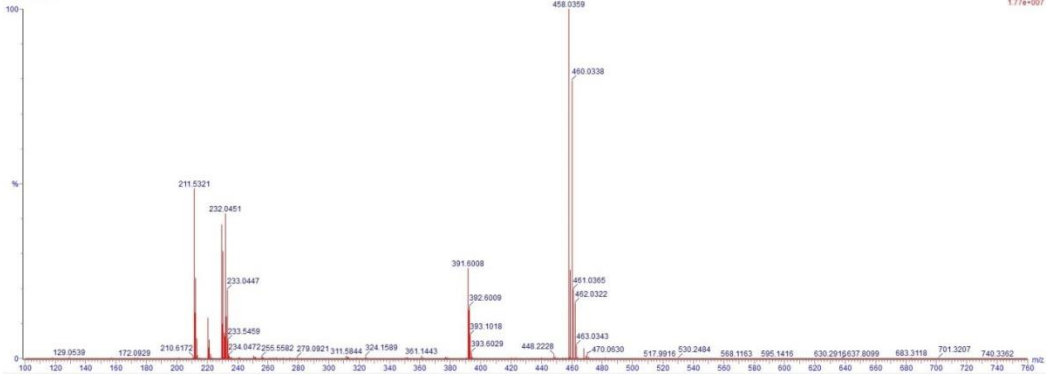
12 formula(e) evaluated with 5 results within limits (all results (up to 1000) for each mass)

Elements Used:

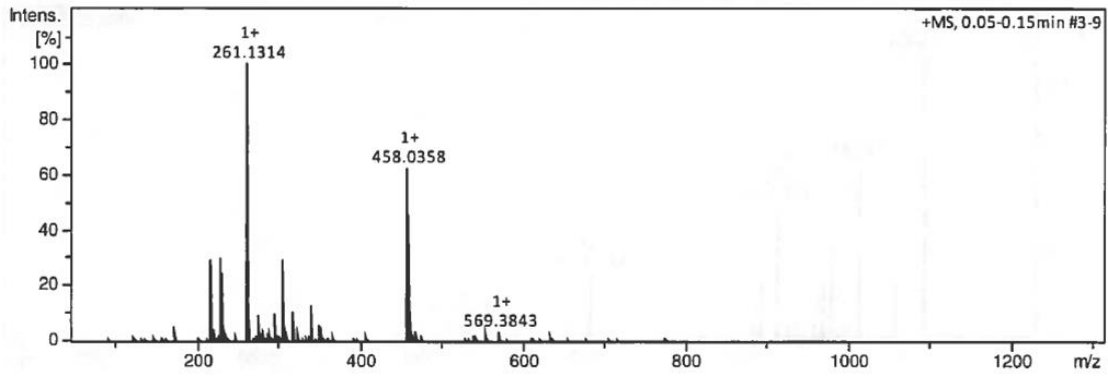
Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FTT	i-FTT Norm	Fit Conf %	C	H	N	O	Cl	Cu
458.0359	100.00	458.0359	0.0	0.0	18.5	C24 H16 N4 Cl Cu	540.4	2.776	6.33	24	16	4	1	1	
458.0126	23.3	50.9	14.5			C21 H17 N4 Cl2 Cu	538.7	0.108	89.72	21	17	4	2	1	
458.1065	-70.6	-154.1	7.5			C20 H29 N4 Cl2 Cu	542.5	3.947	1.93	20	29	4	2	1	
457.8400	93.9	205.0	25.5			C25 H4 N4 Cl Cu	545.9	6.434	0.16	25	4	4	1	1	
458.1299	-94.0	-205.2	11.5			C23 H28 N4 Cl Cu	542.5	3.933	1.96	23	28	4	1	1	

Cu163 179 (1.672) Cm (169.171)

1: TOF MS ES+



Cu7



Meas. m/z #	Ion Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma	rdB	e- Conf	N-Rule	Adduct
458.0358 1	C24H16ClCuN4	100.00	458.0354	0.4	0.9	35.8	18.0	odd	ok	M

Cu8

Multiple Mass Analysis: 2 mass(es) processed

Tolerance = 1.0 mDa / DBE: min = -2.0, max = 20.0

Element prediction: OF

Number of isotope peaks used for i-FTT = 2

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

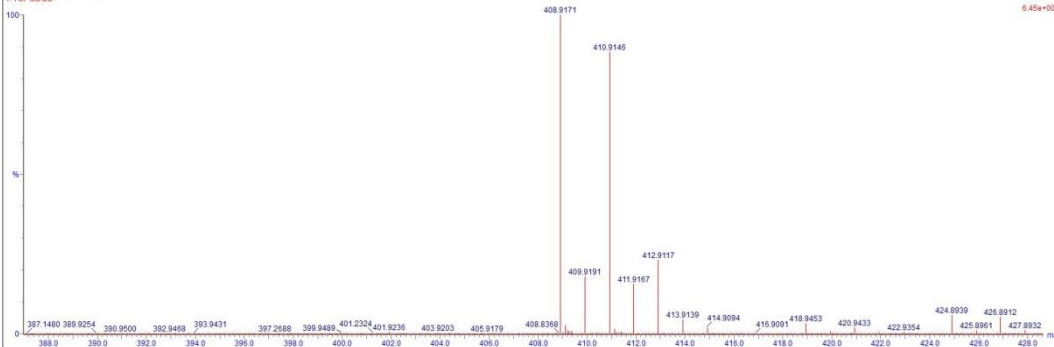
2964 formula(e) evaluated with 9 results within limits (up to 5 closest results for each mass)

Elements Used:

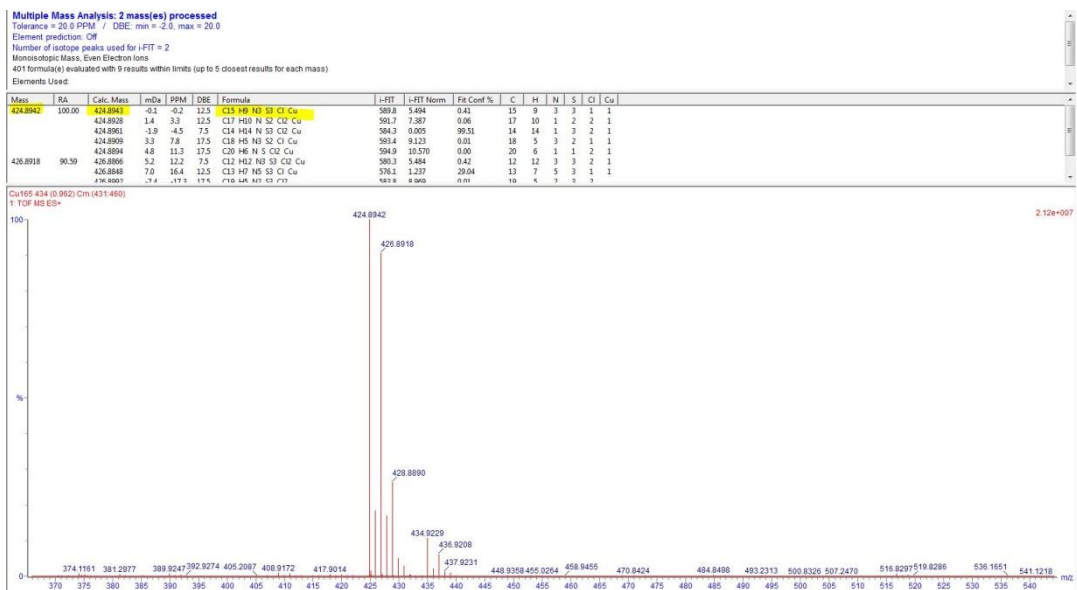
Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FTT	i-FTT Norm	Fit Conf %	C	H	N	O	S	Cl	Cu
408.9171	100.00	408.9172	-0.1	-0.2	12.5	C15 H9 N3 O S2 Cl Cu	688.8	0.888	41.17	15	9	3	1	2	1	1
408.9170	0.1	0.2	14.5			C14 H2 N2 O9 S Cl	688.4	0.579	56.03	14	2	2	9	1	1	
408.9175	-0.4	-1.0	-0.5			C5 H4 N3 O8 S Cl2 Cu	694.9	7.046	0.09	5	14	3	8	1	2	1
408.9176	-0.5	-1.2	18.5			C18 H3 N4 S2 Cl2	693.8	5.934	0.26	18	3	4		2	2	
408.9165	0.8	0.0	11.5			C17 H7 O4 S2 Cl2	691.6	3.709	2.45	17	7	4	2	2		
410.9146	88.23	410.9146	0.0	0.0	18.5	C17 H4 N4 O3 S Cl2	634.3	8.320	0.02	17	1	4	3	1	2	
410.9148	-0.2	-0.5	11.5			C14 H4 N2 O7 S2 Cl	627.0	1.040	35.35	14	4	2	7	2	1	
410.9142	0.4	1.0	11.5			C14 H7 N2 O4 S Cl Cu	626.4	0.437	64.63	14	7	3	4	1	1	1
410.9154	-0.8	-1.9	-1.5			C5 H4 N3 O8 S2 Cl2 Cu	637.4	11.307	0.00	5	16	3	6	2	2	1

Cu163 467 (1.925) Cm (431.471)

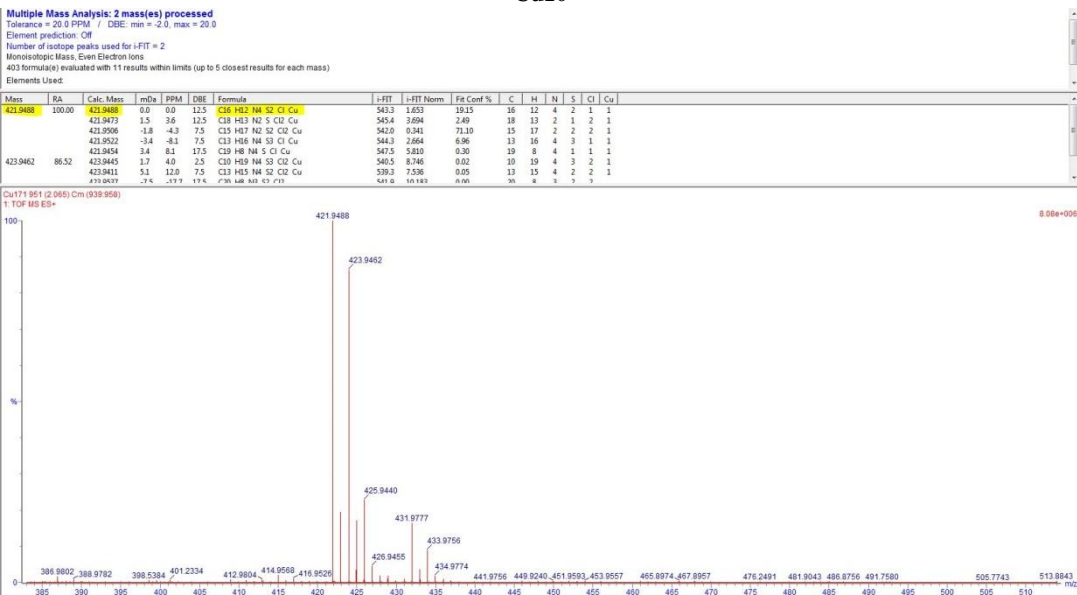
1: TOF MS ES+



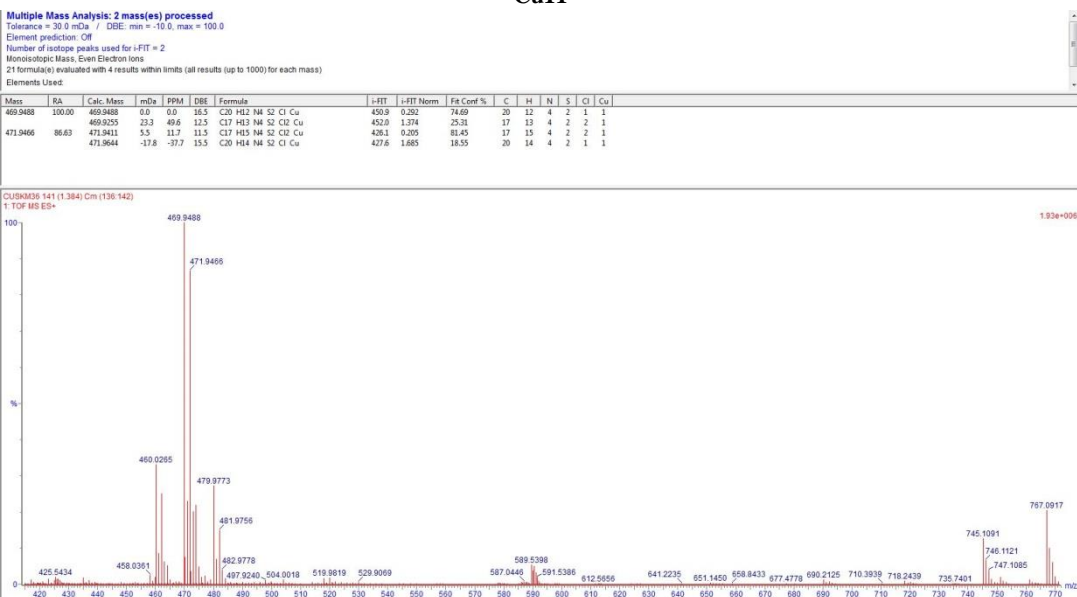
Cu9



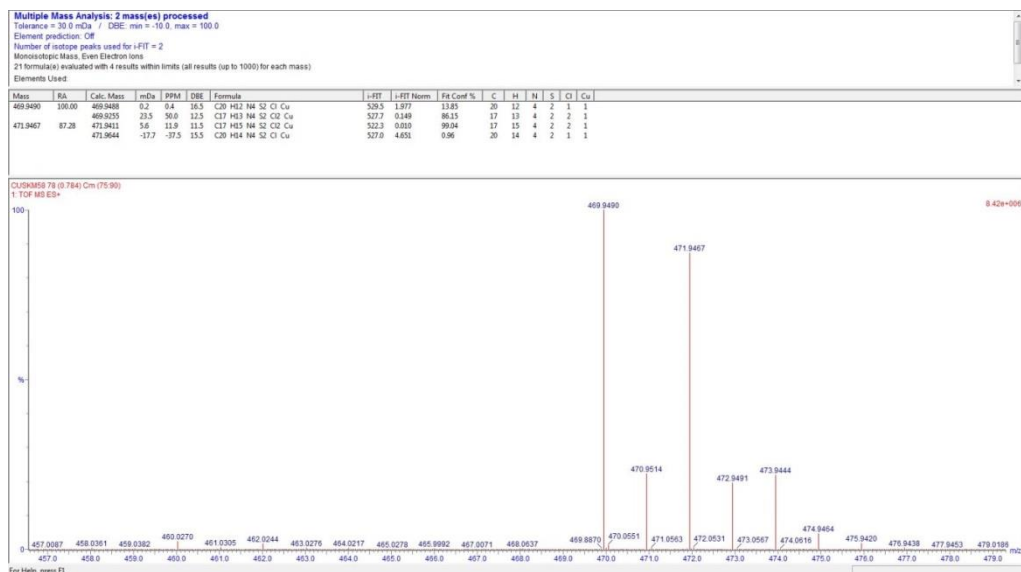
Cu10



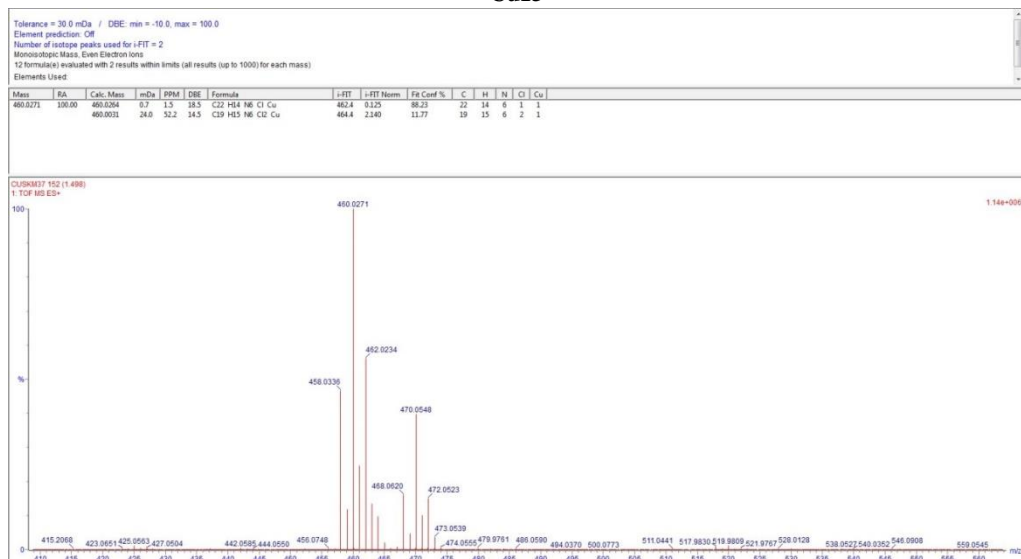
Cu11



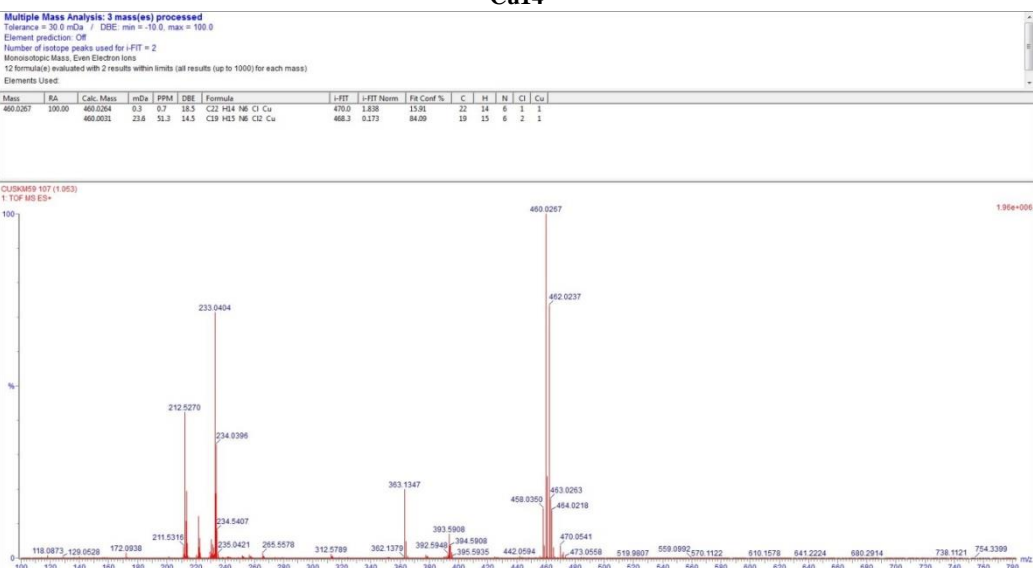
Cu12



**Cu13**

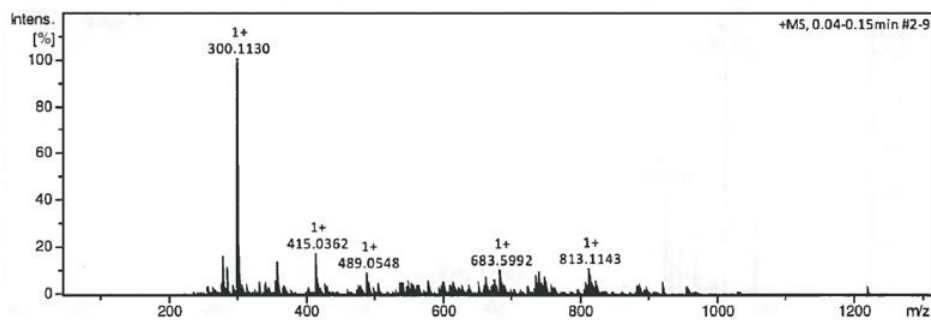


**Cu14**



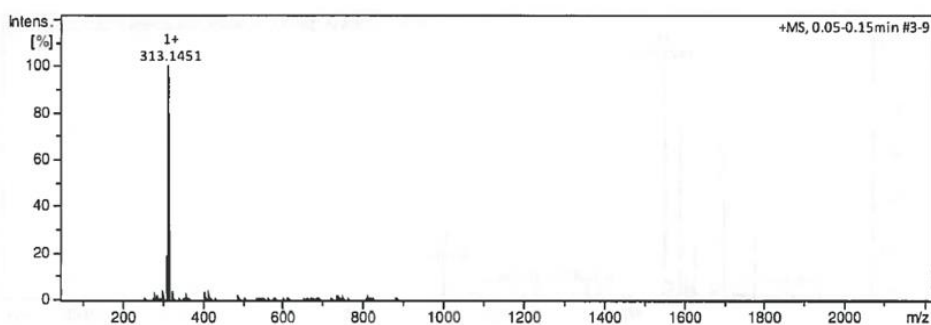
**Cu15**

Rysunek S1. ESI-HRMS otrzymanych związków miedzi(II).



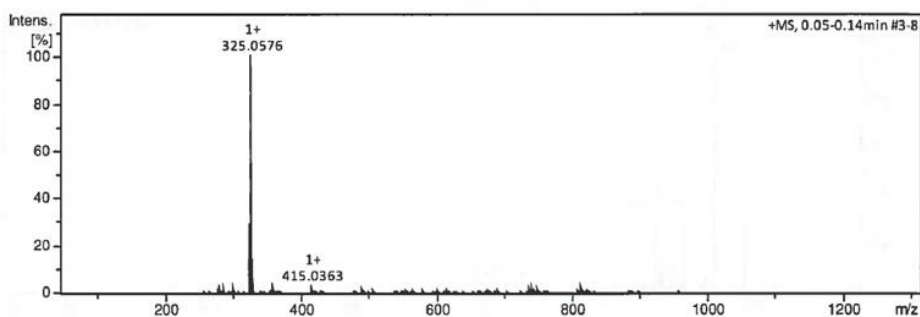
Meas. m/z #	Ion Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma	rdB	e— Conf	N-Rule	Adduct
300.1130 1	C19H14N3O	100.00	300.1131	-0.1	-0.4	4.1	14.5	even	ok	M+H

Co1



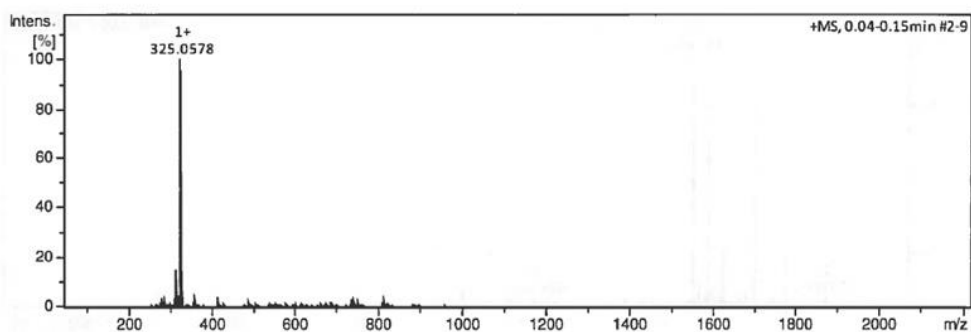
Meas. m/z #	Ion Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma	rdB	e— Conf	N-Rule	Adduct
313.1451 1	C20H17N4	100.00	313.1448	0.3	1.1	25.9	14.5	even	ok	M+H

Co2



Meas. m/z #	Ion Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma	rdB	e— Conf	N-Rule	Adduct
325.0576 1	C16H13N4S2	100.00	325.0576	-0.1	-0.2	13.3	12.5	even	ok	M+H

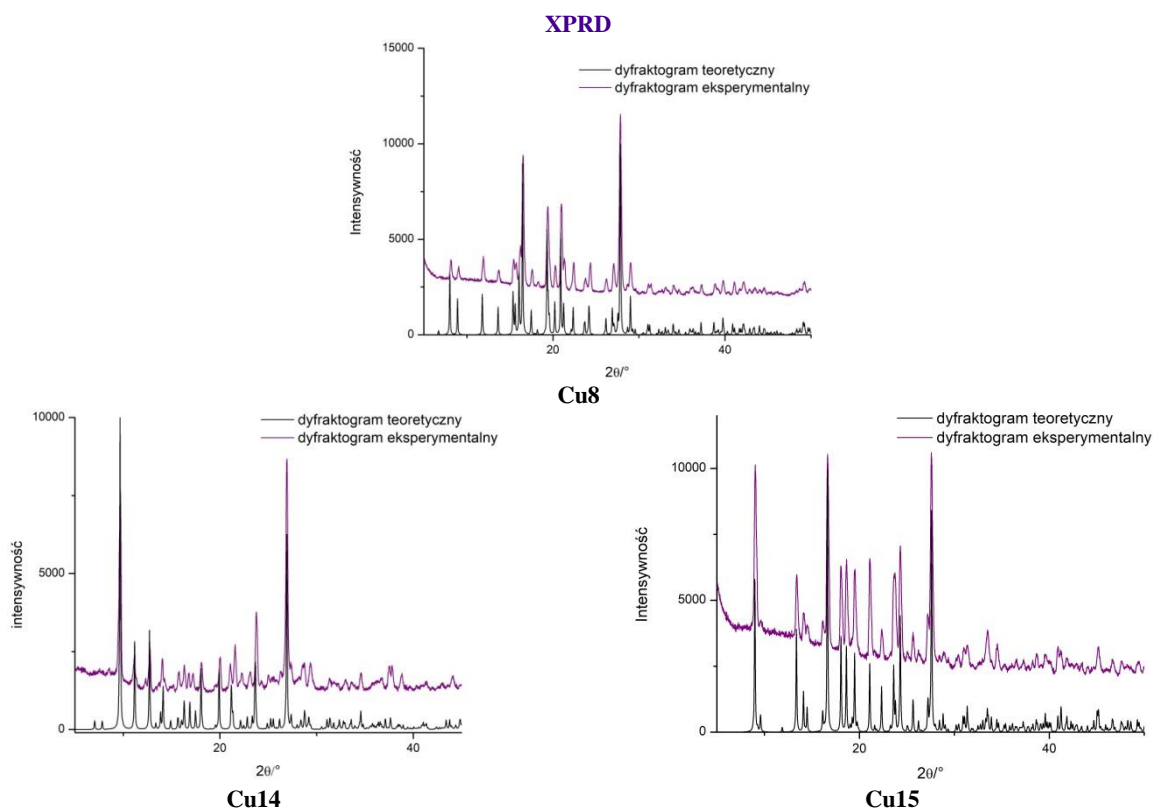
Co3



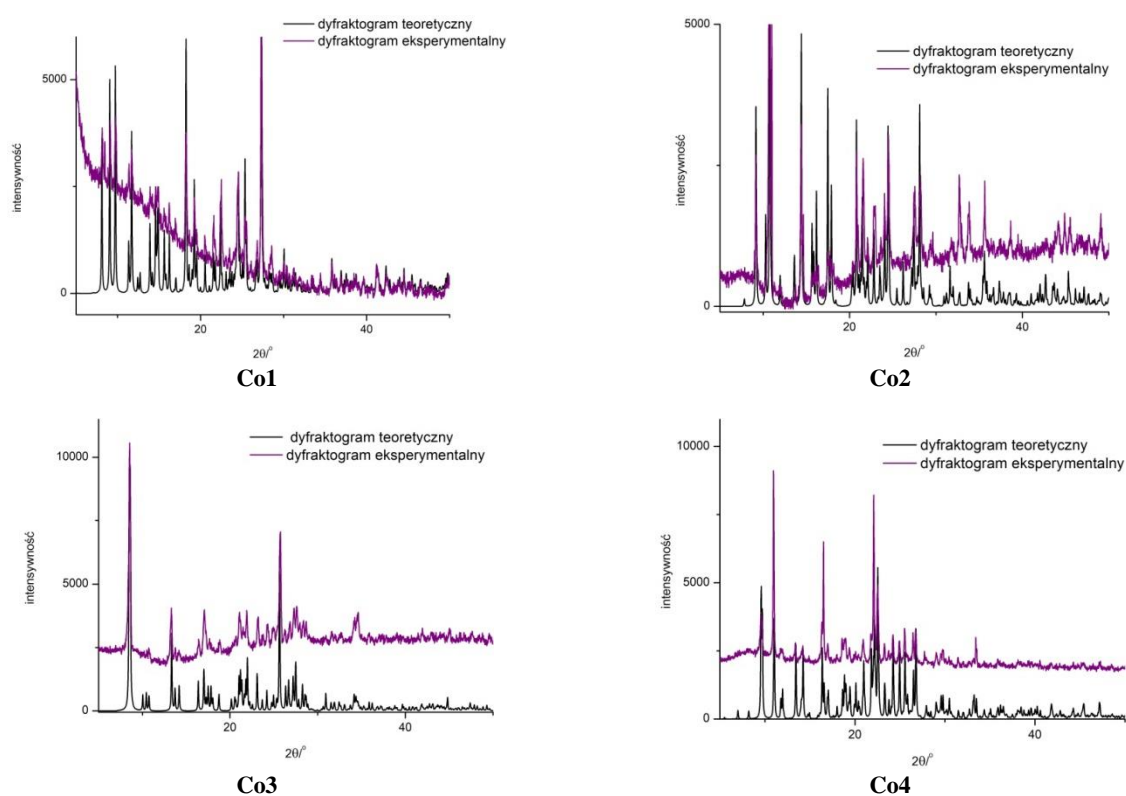
Meas. m/z #	Ion Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma	rdB	e— Conf	N-Rule	Adduct
325.0578 1	C16H13N4S2	100.00	325.0576	-0.2	-0.5	15.8	12.5	even	ok	M+H

Co4

Rysunek S2. APCI-HRMS otrzymanych związków kobaltu(II).



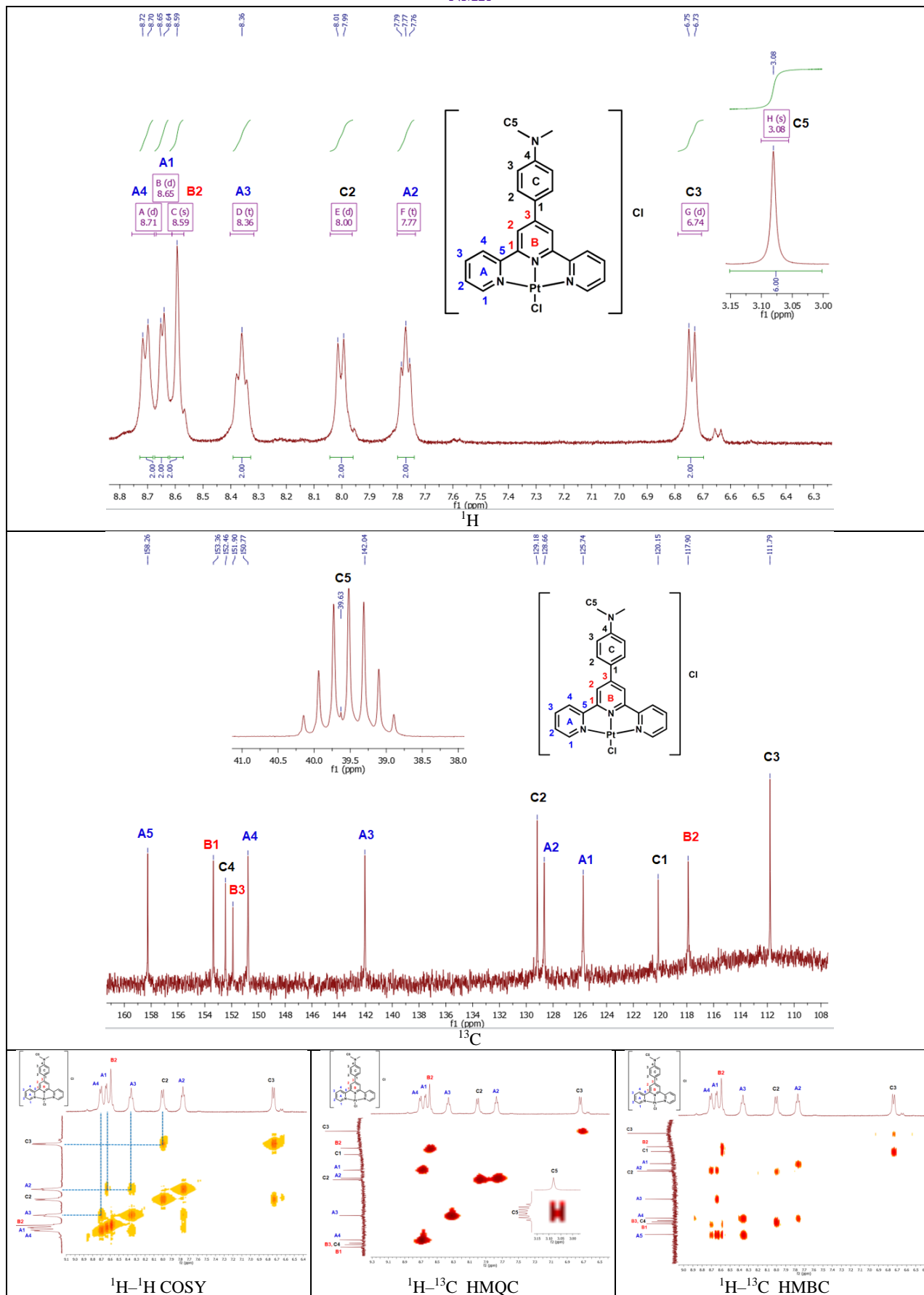
**Rysunek S3.** Dyfraktogramy proszkowe związków **Cu8**, **Cu14** i **Cu15** oraz porównanie z teoretycznym dyfraktogramem wygenerowanym na podstawie pliku .cif przy pomocy programu Mercury 4.2.0.



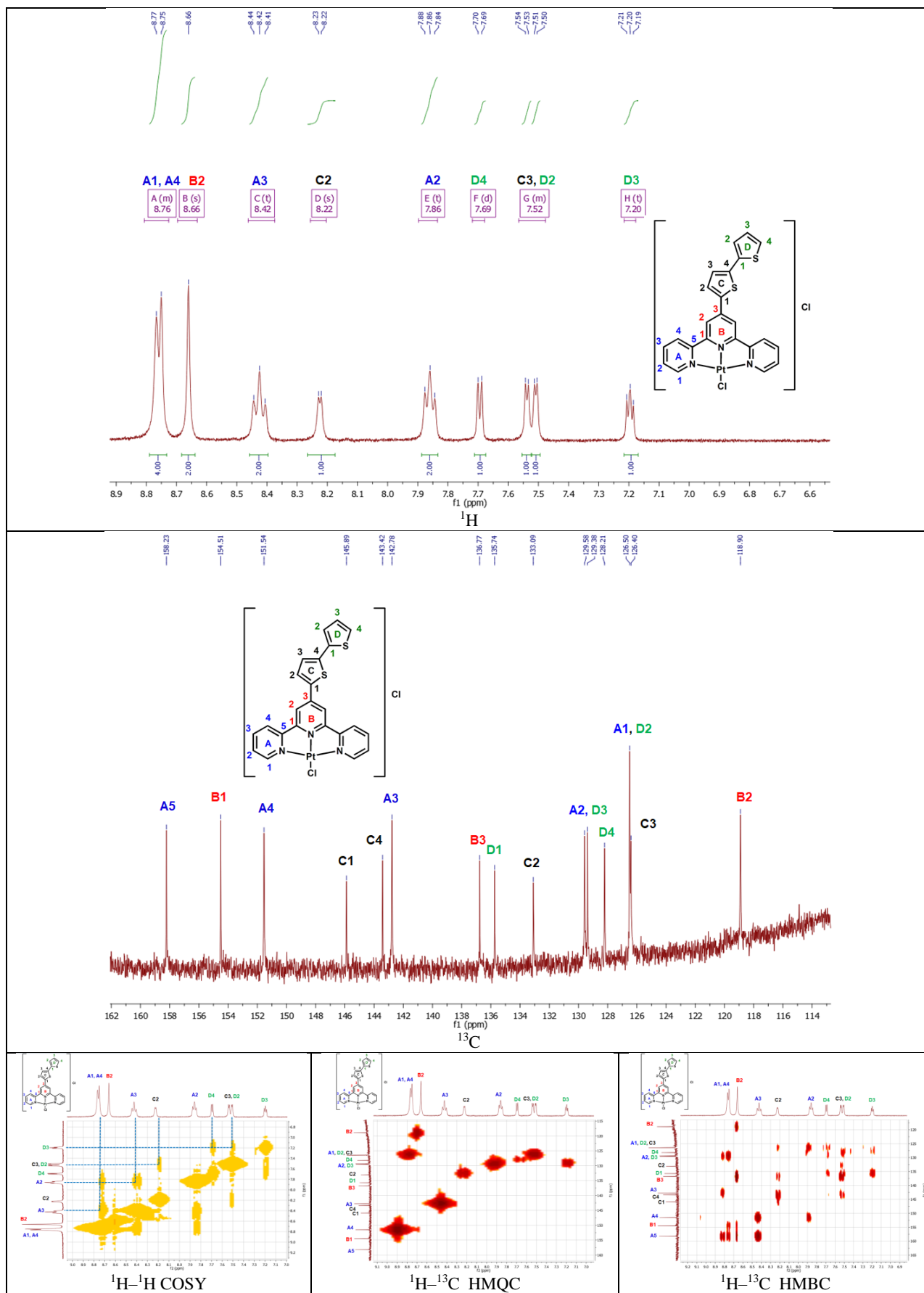
**Rysunek S4.** Dyfraktogramy proszkowe otrzymanych związków kobaltu(II) oraz porównanie z teoretycznym dyfraktogramem wygenerowanym na podstawie pliku .cif przy pomocy programu Mercury 4.2.0.



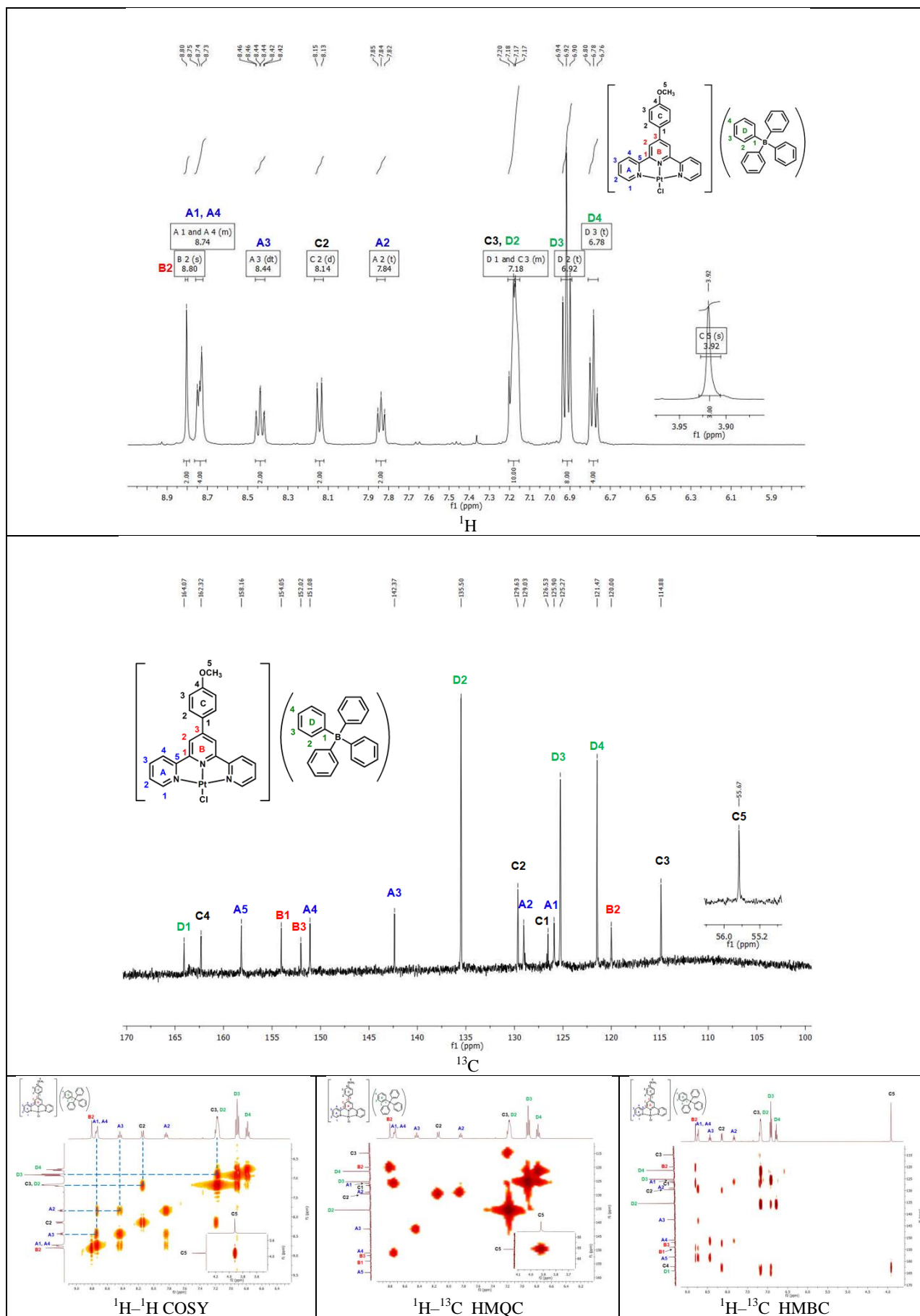
# NMR

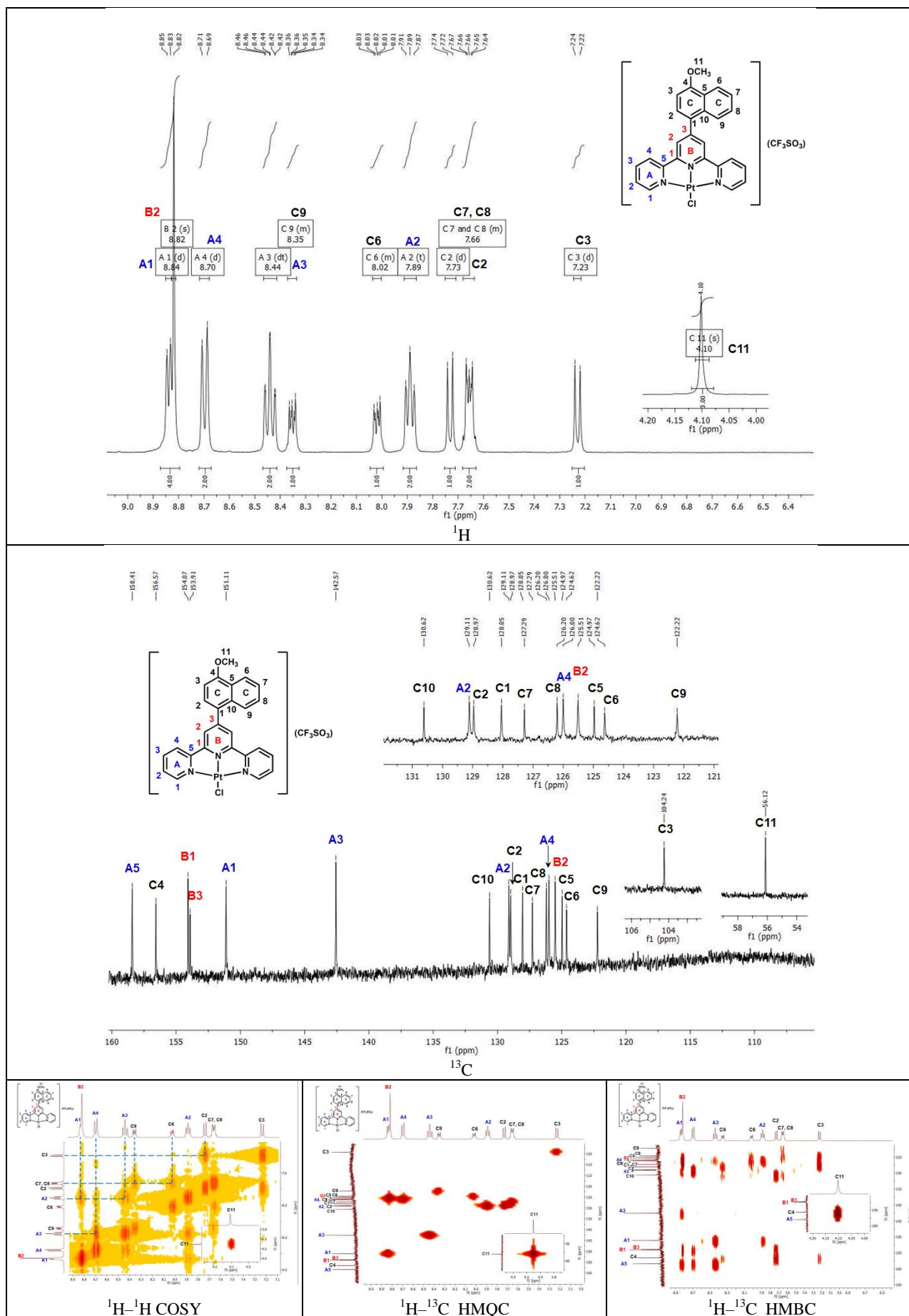


Pt1

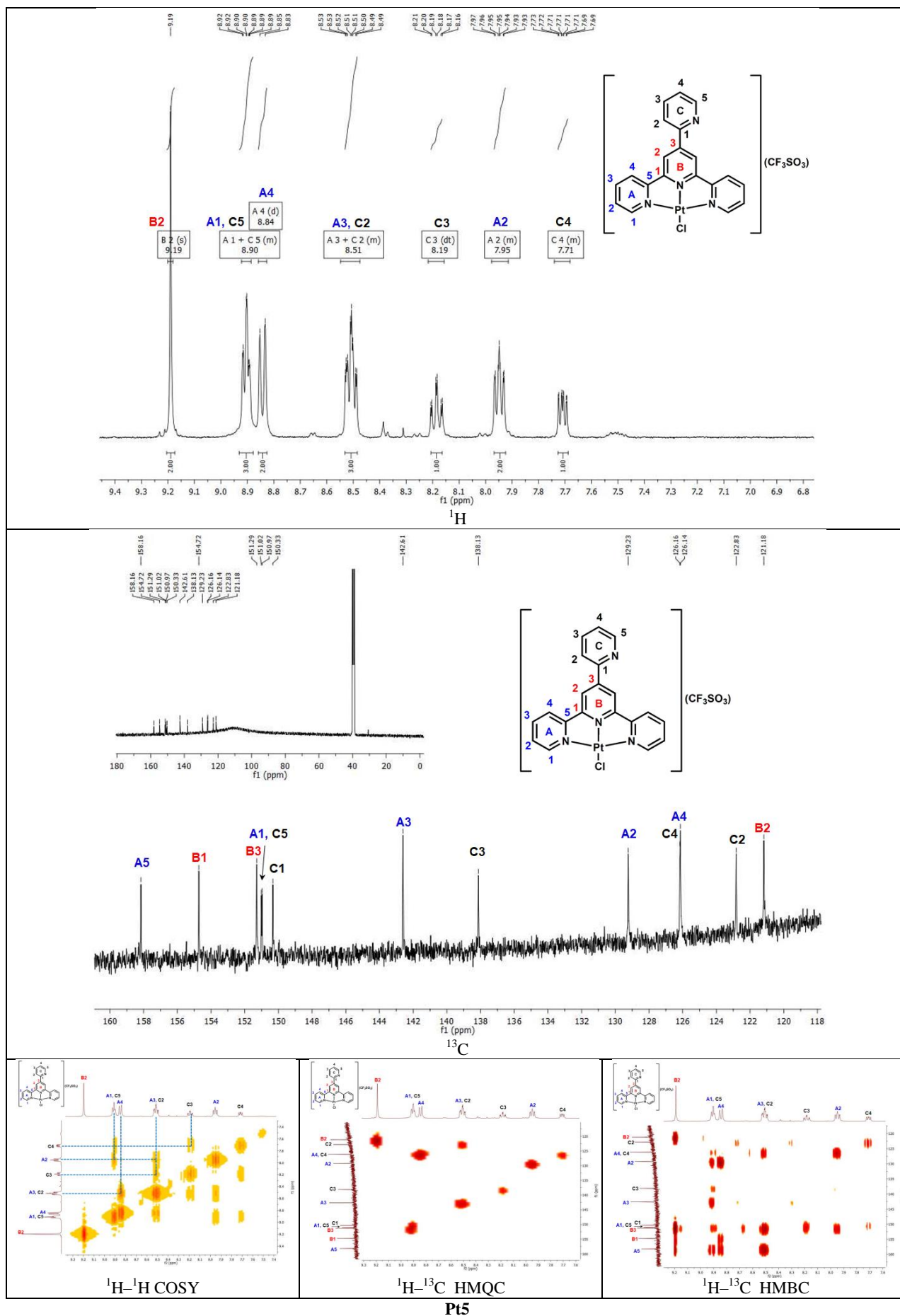


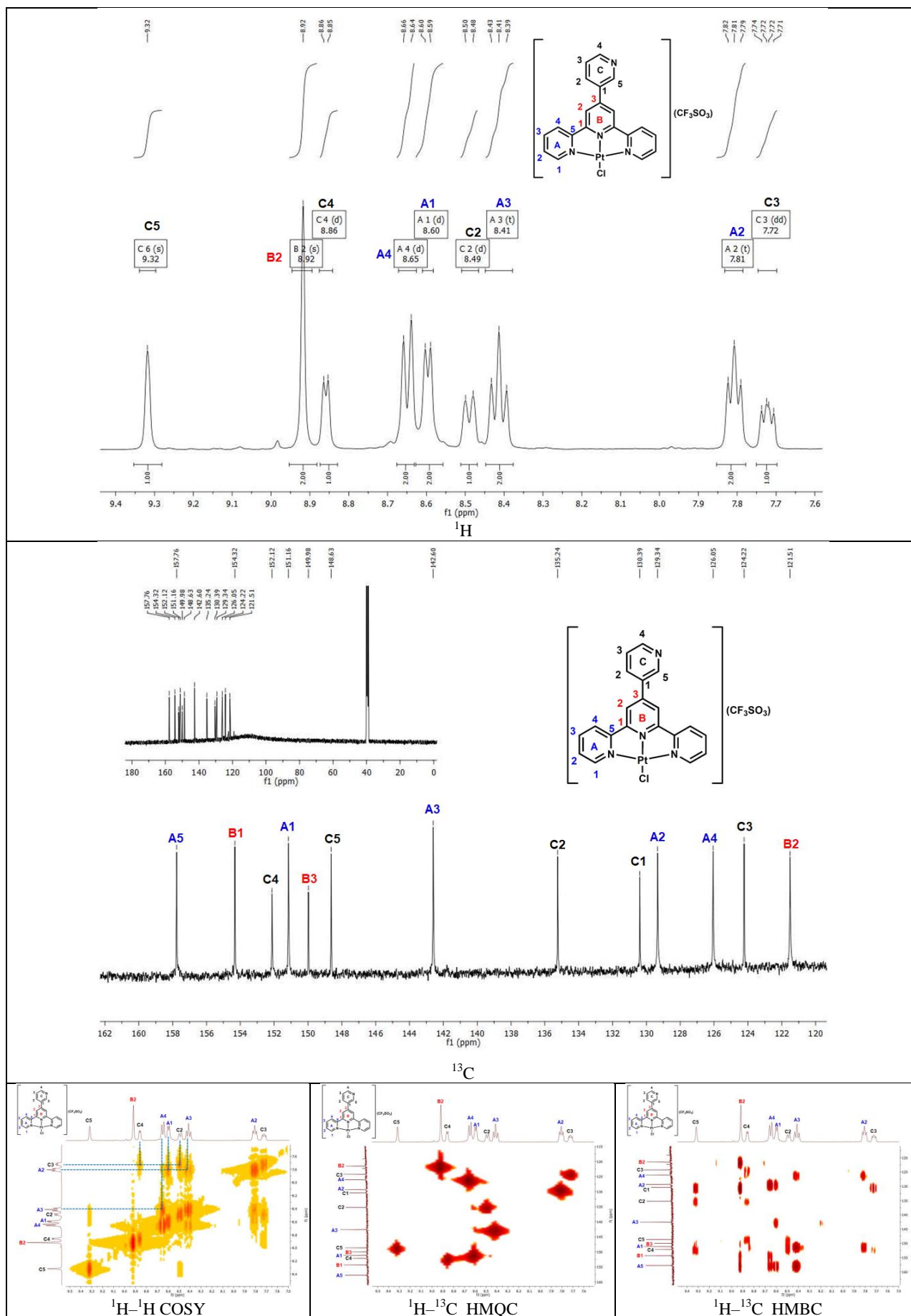
**Pt2**



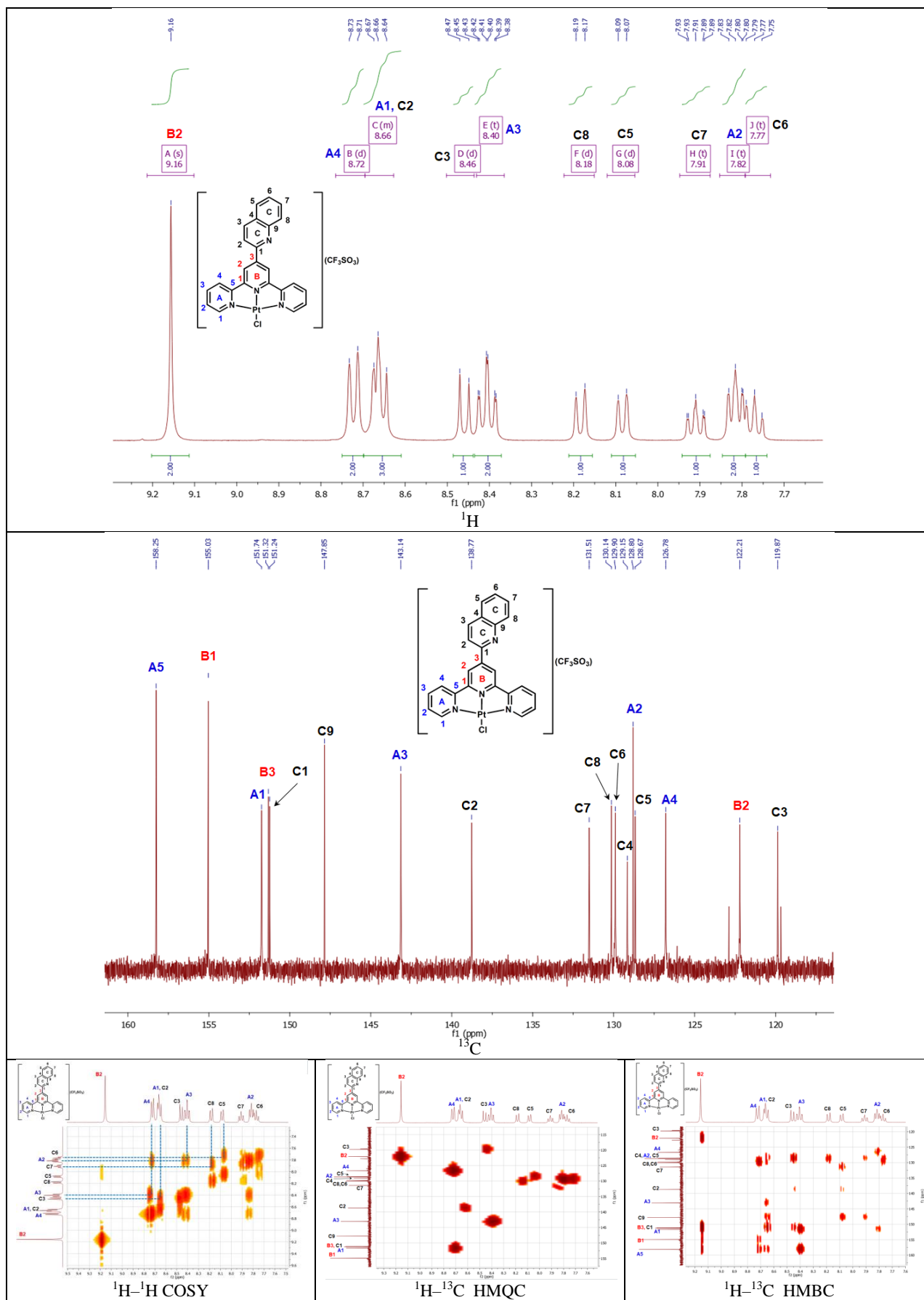


**Pt4**

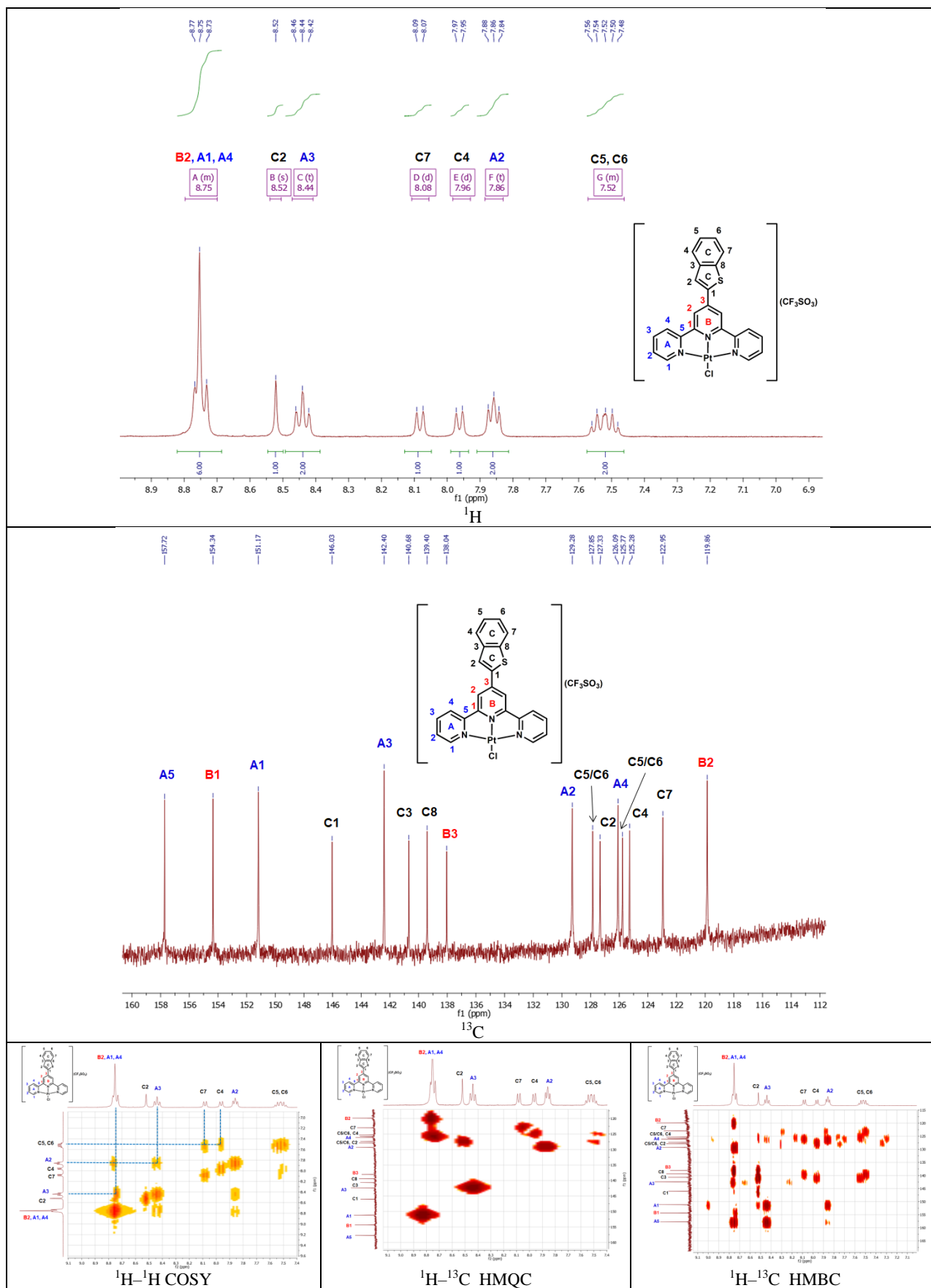






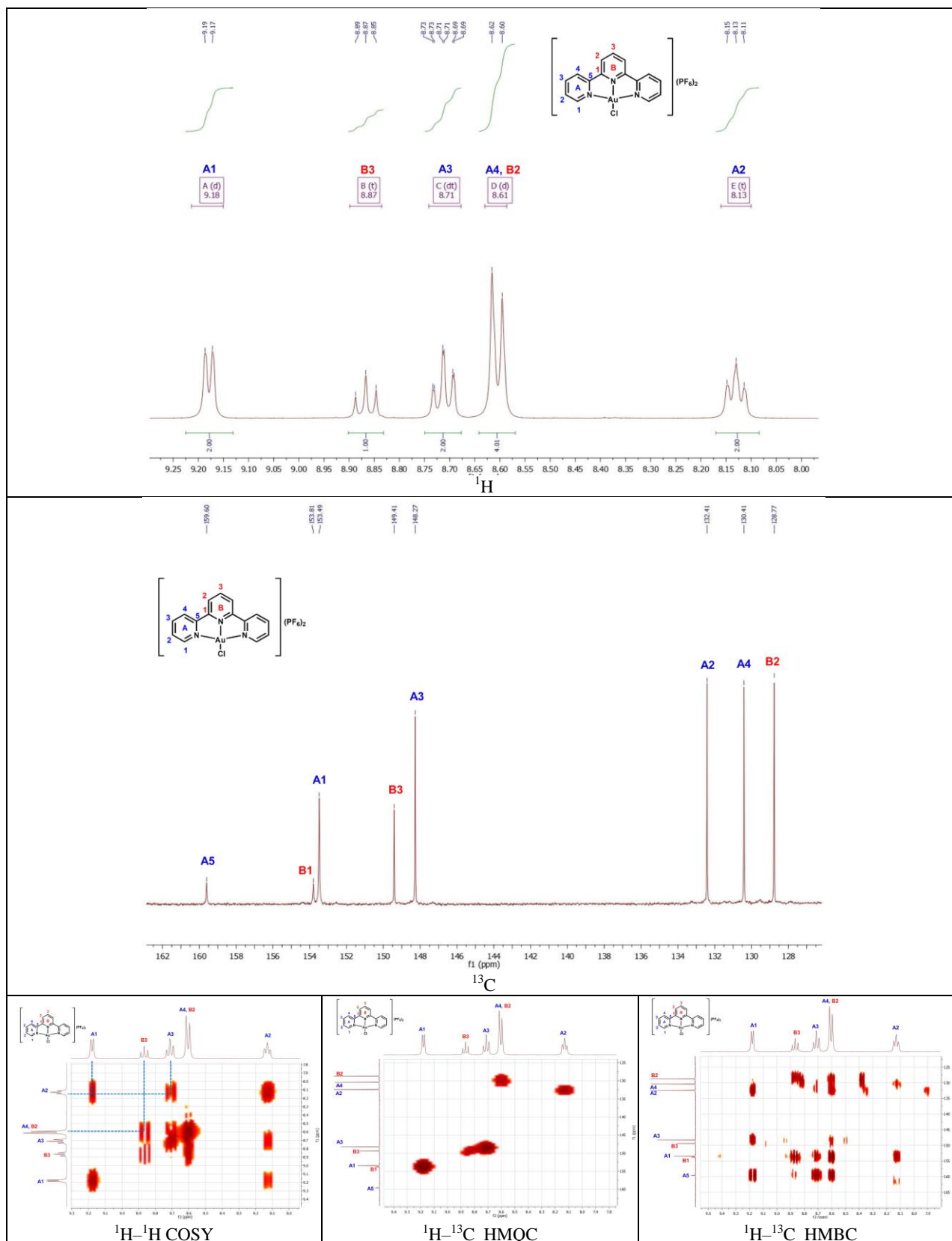




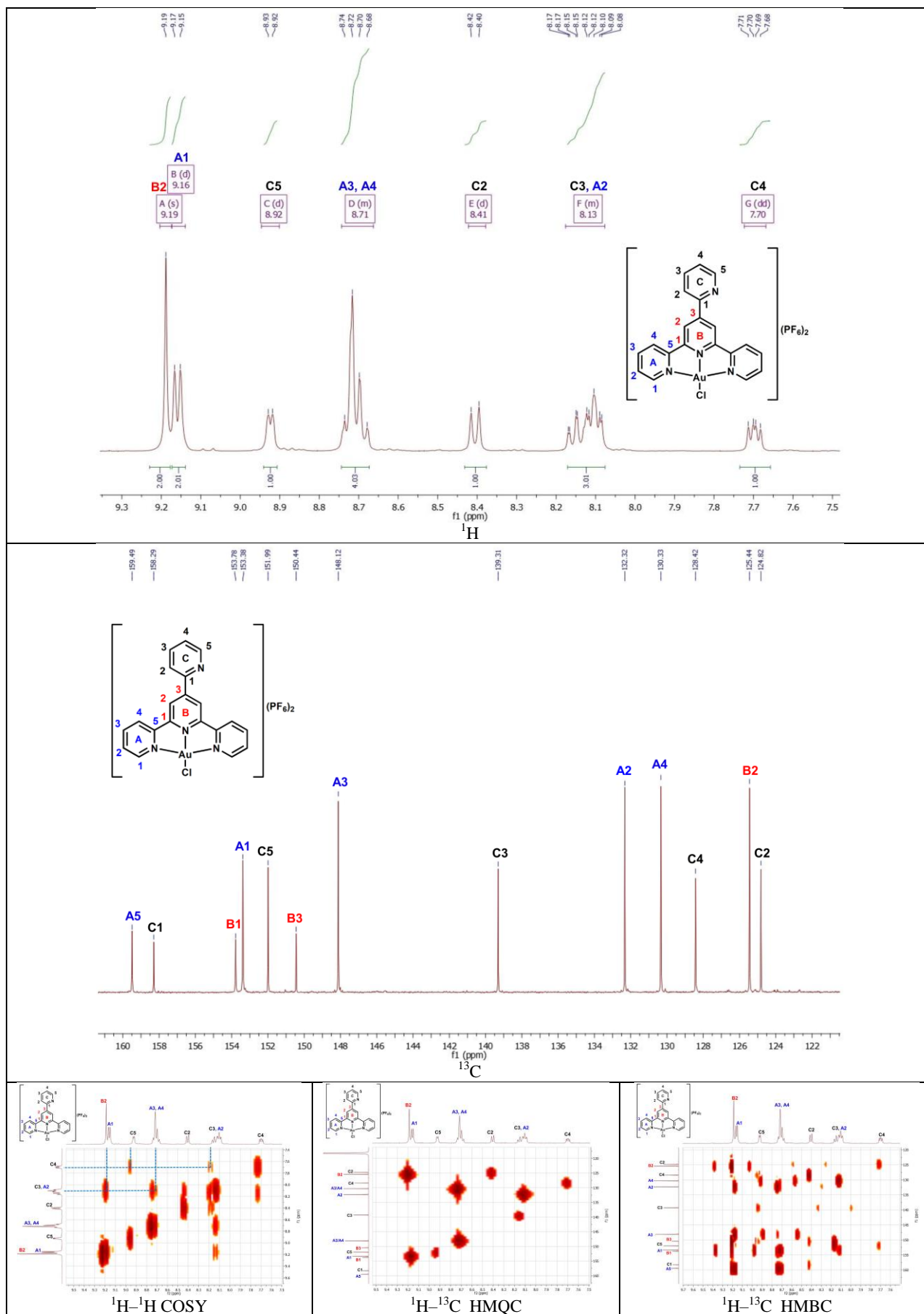


Pt8

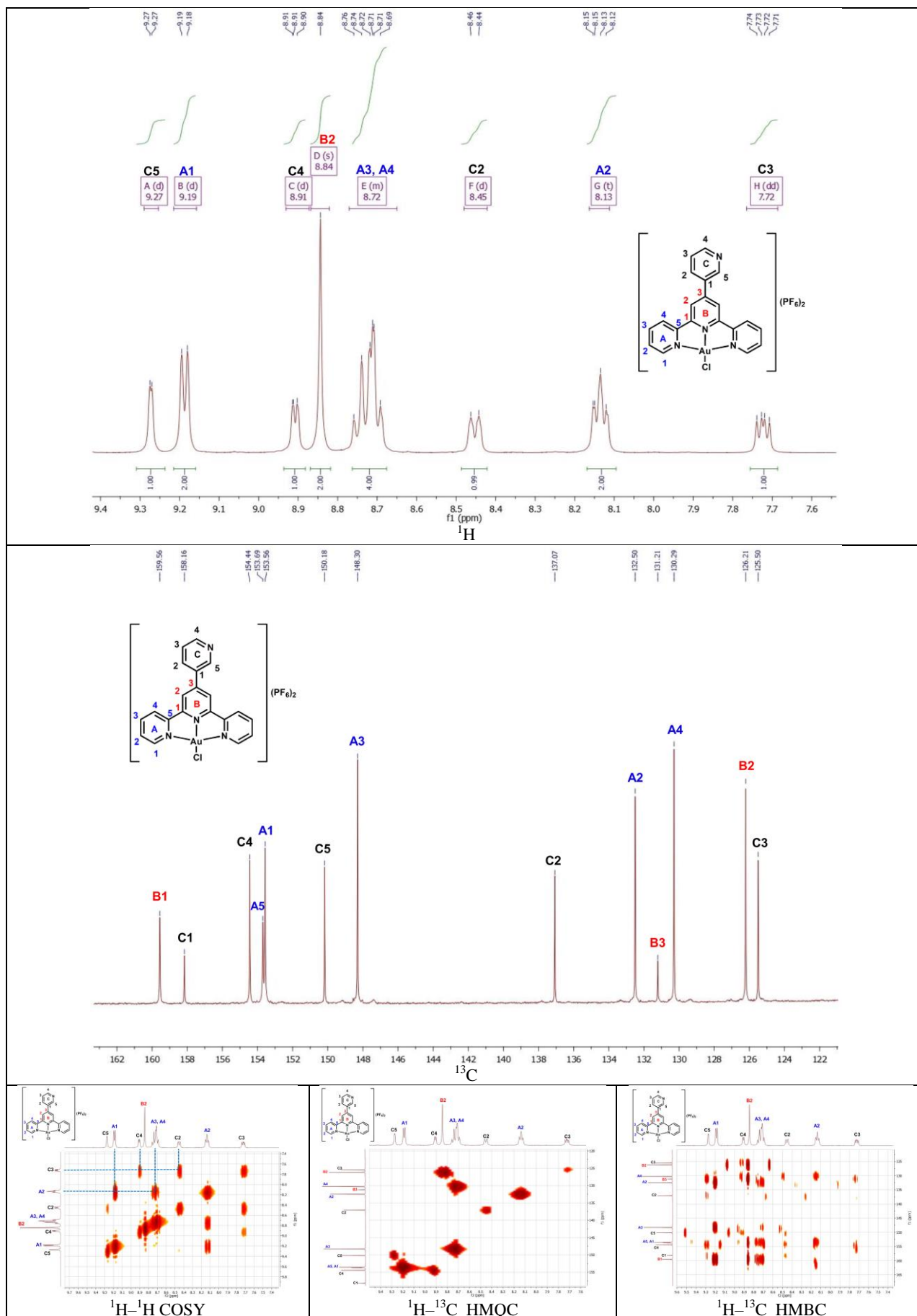
Rysunek S5. Widma NMR otrzymanych związków platyny(II).



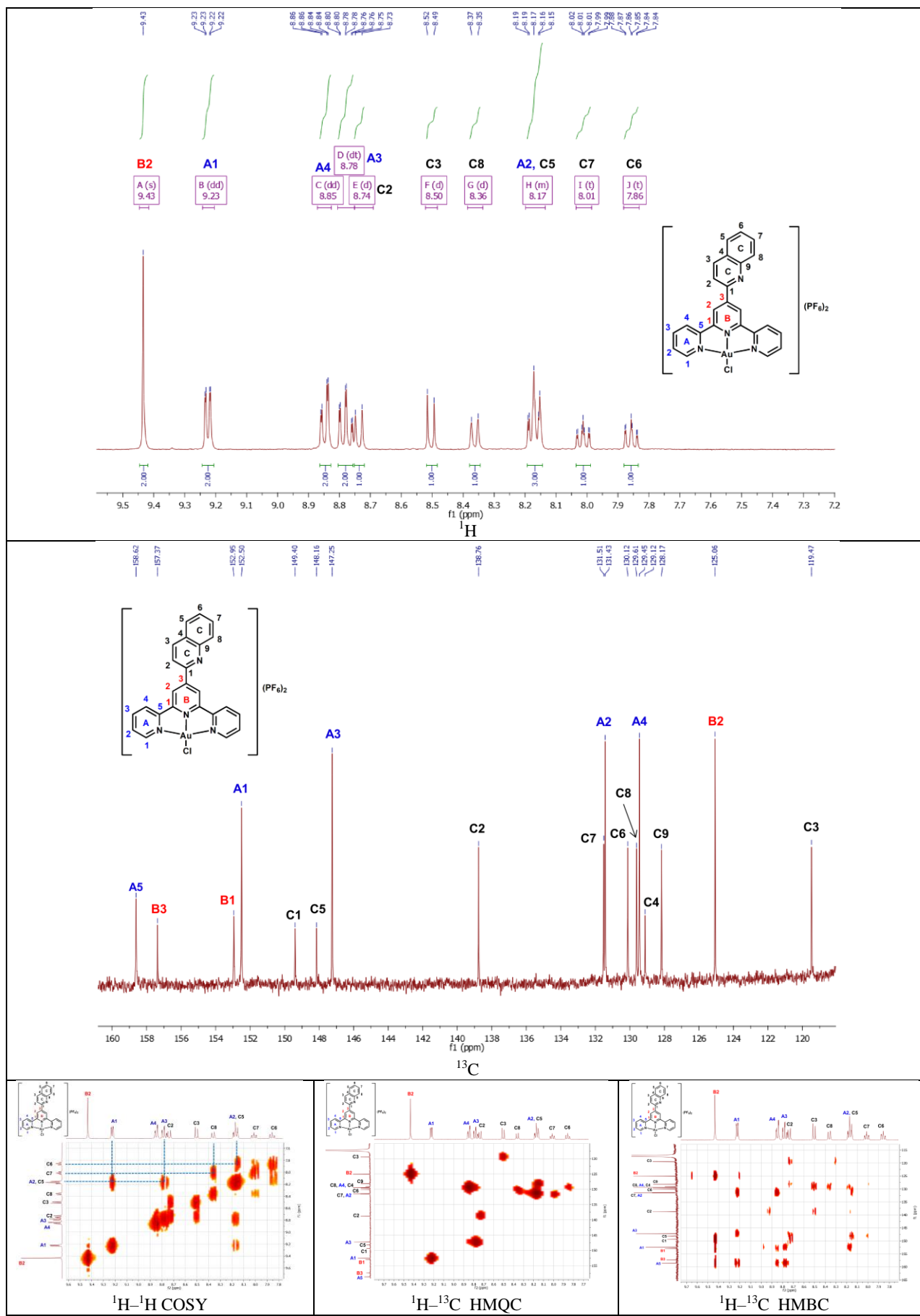
Au1

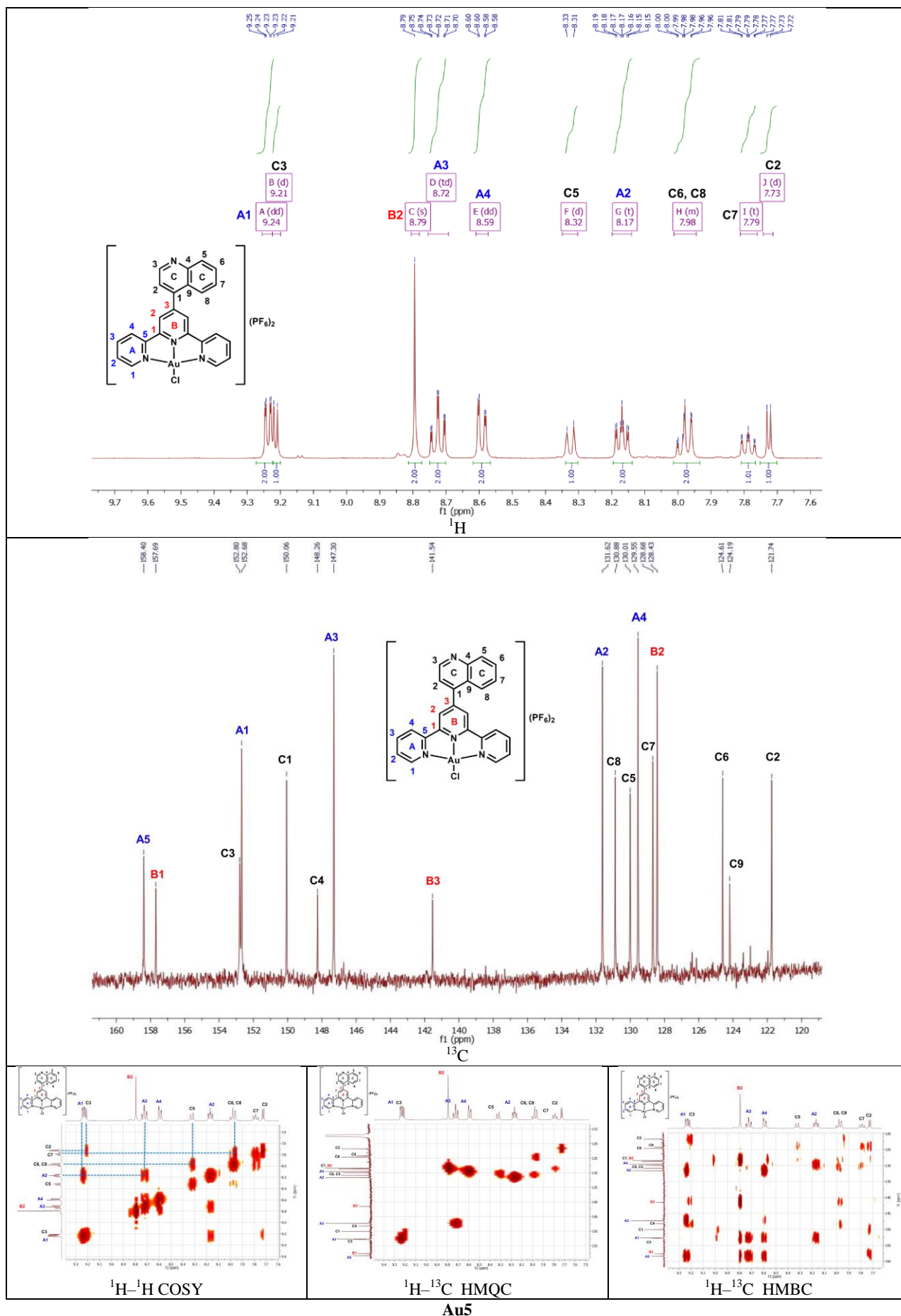


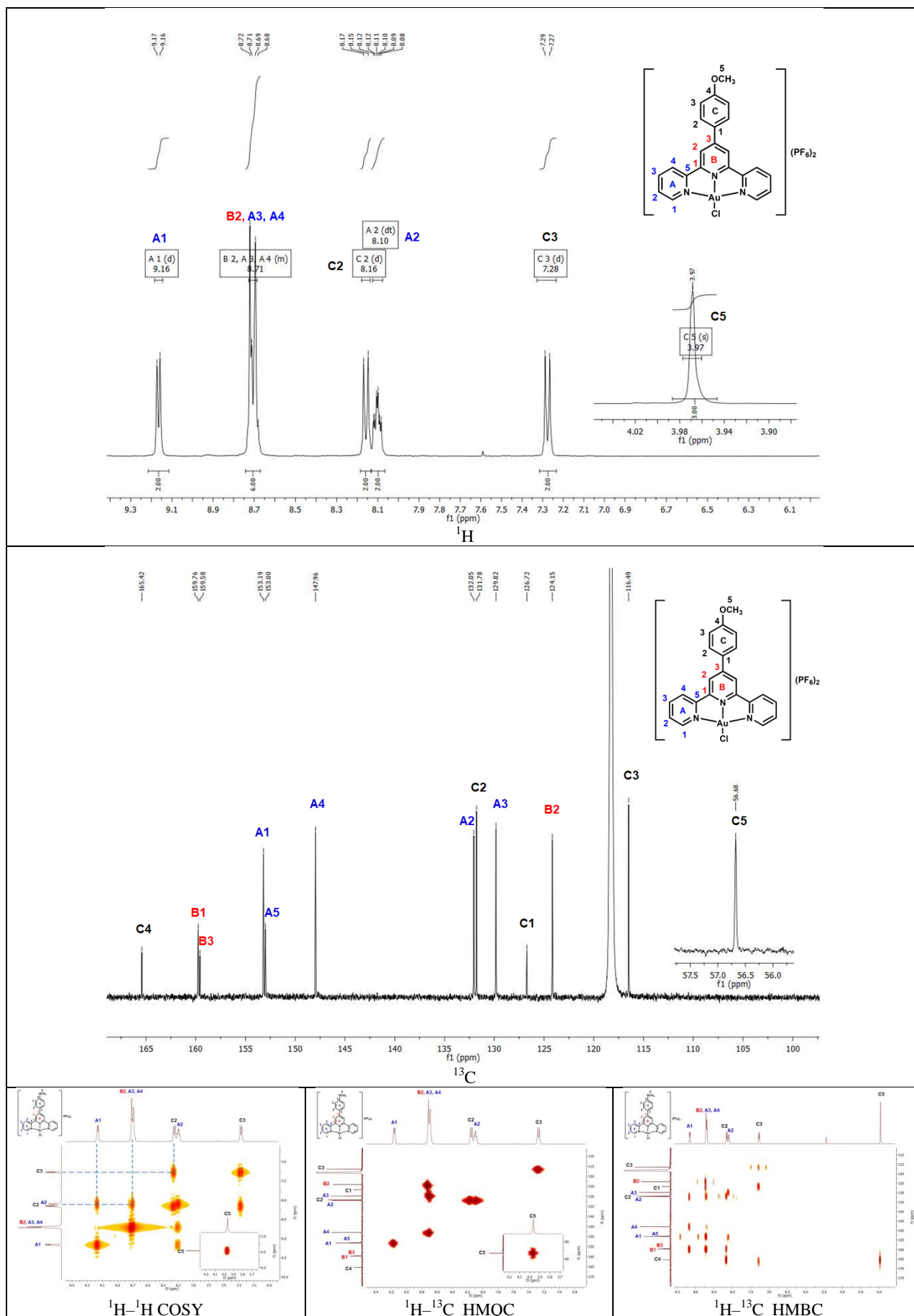
Au<sup>2</sup>



Au3

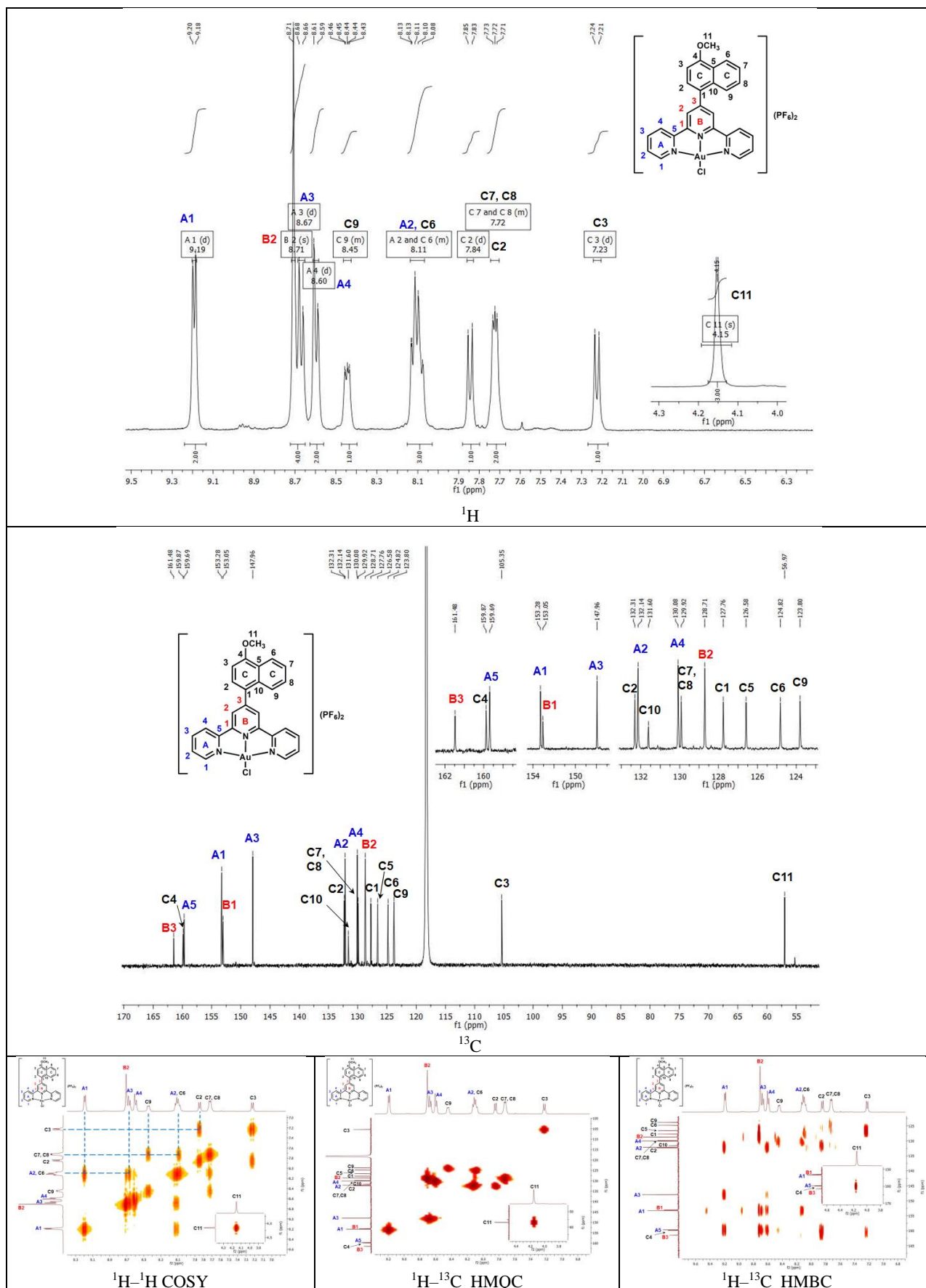




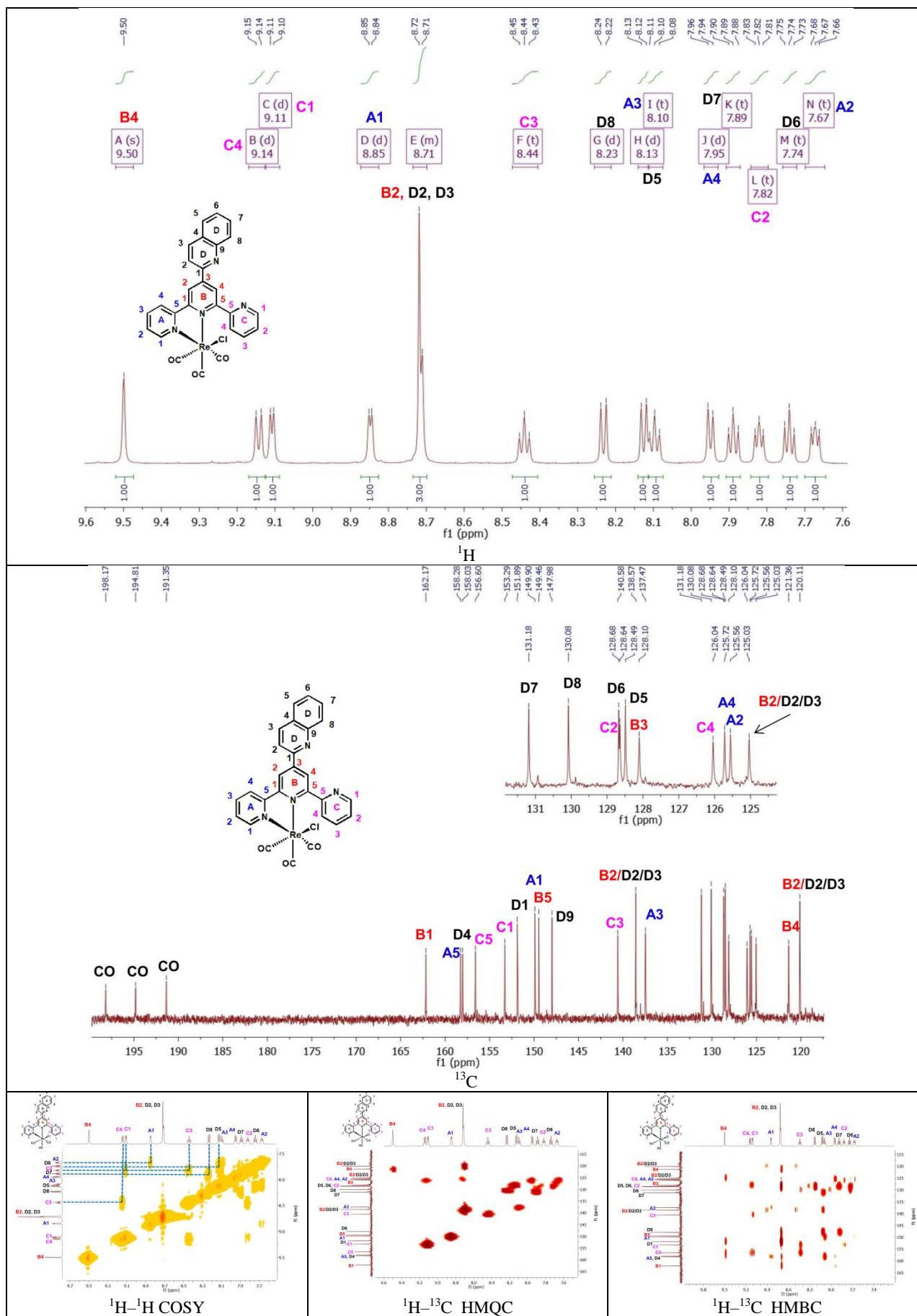


Au6

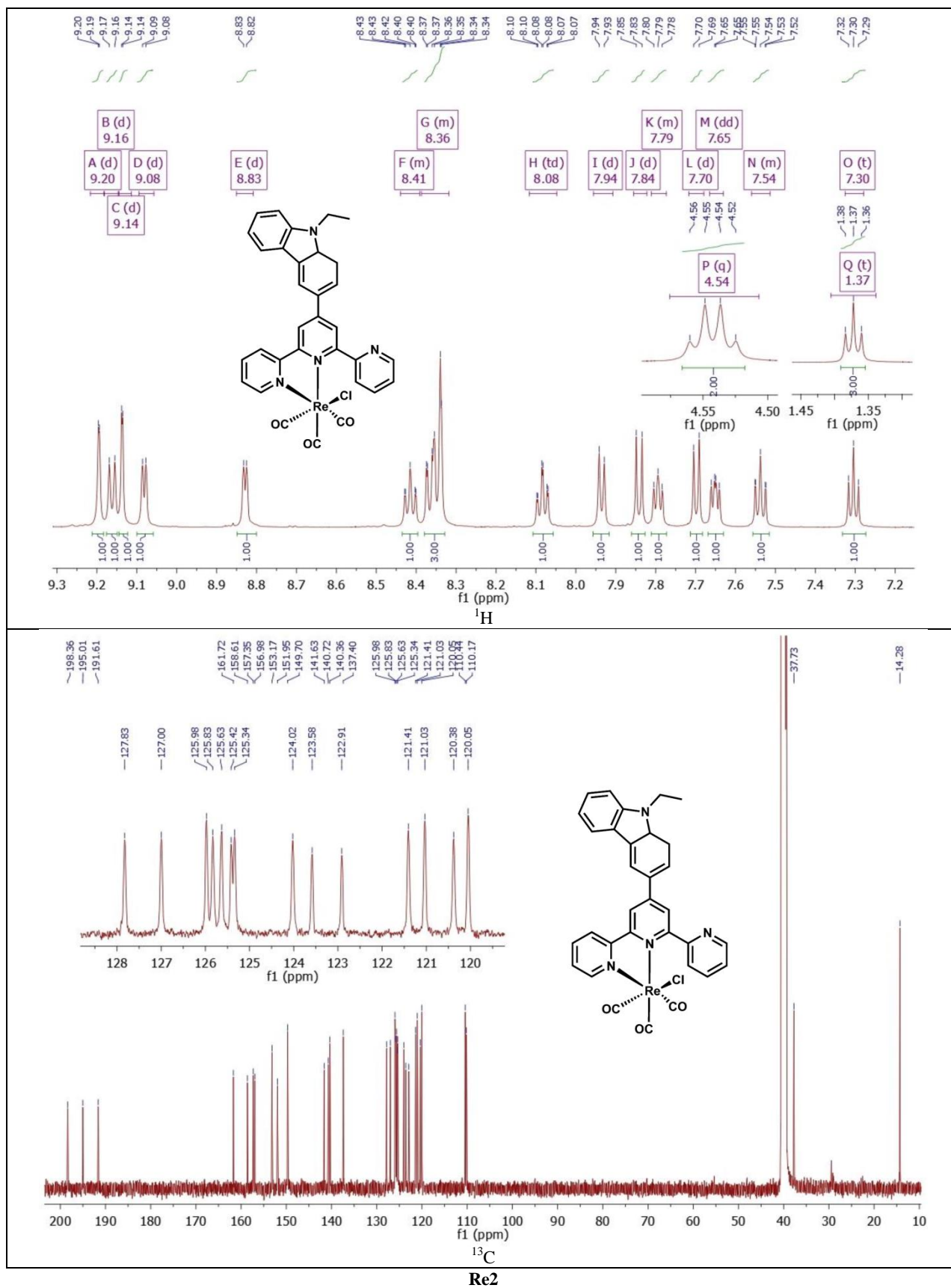


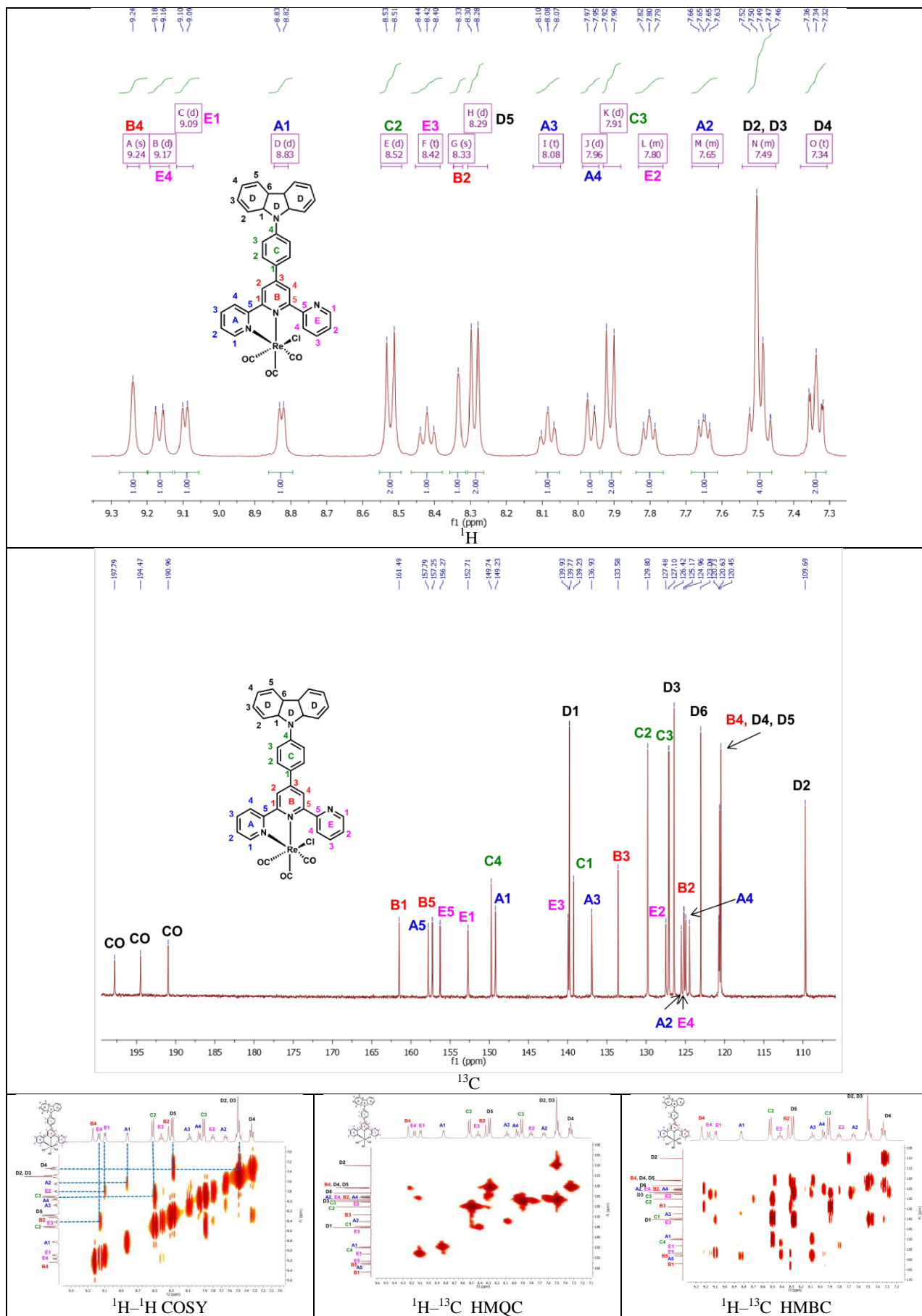


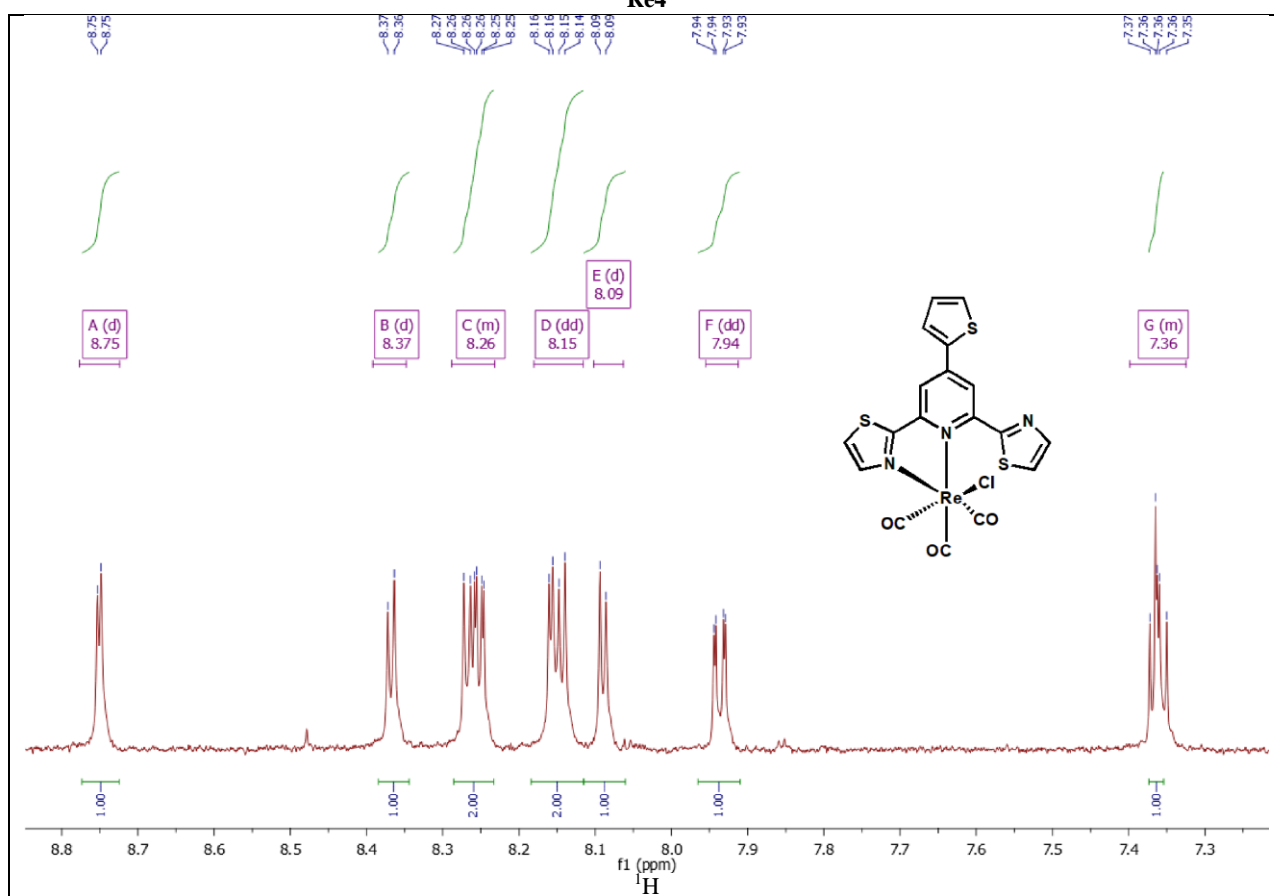
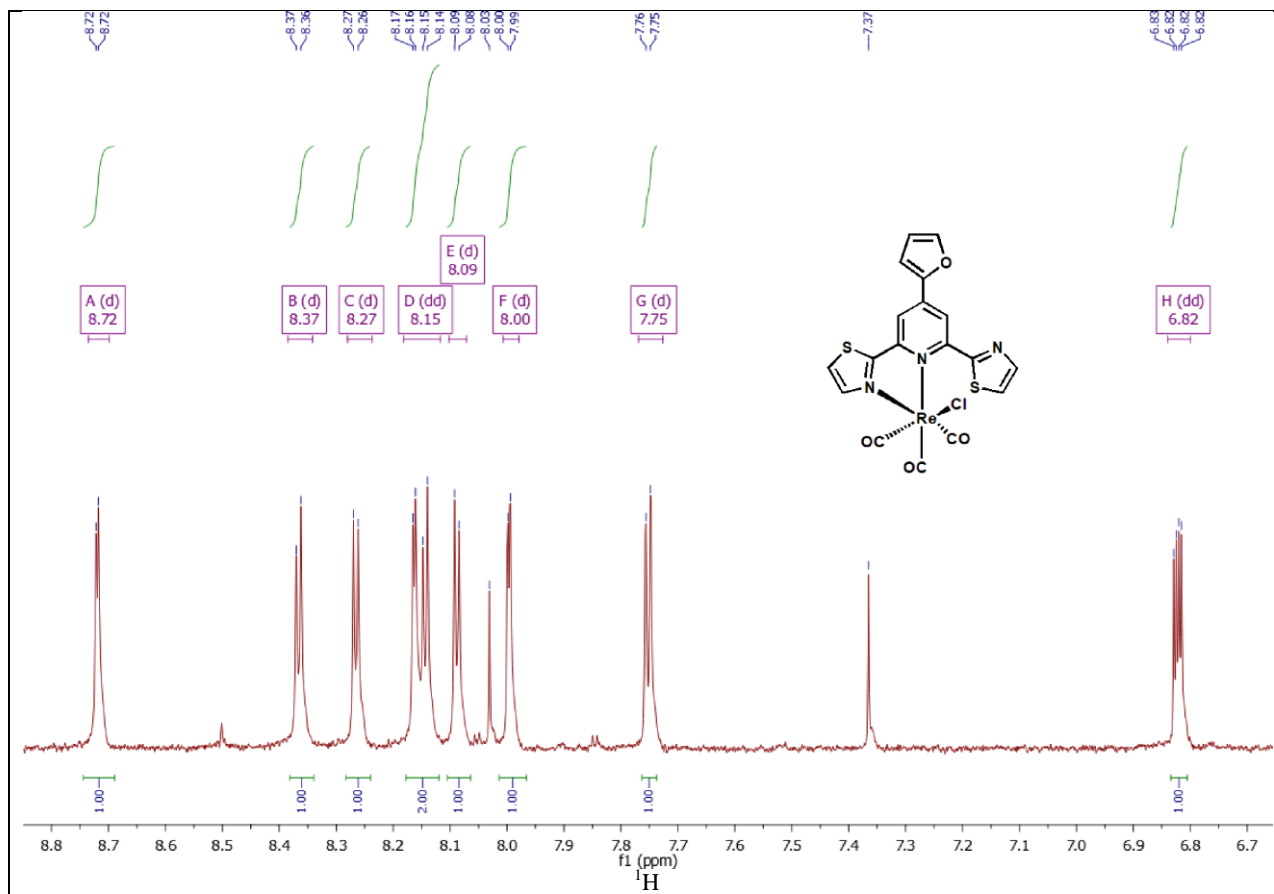
**Au7**  
Rysunek S6. Widma NMR otrzymanych związków złota (III).



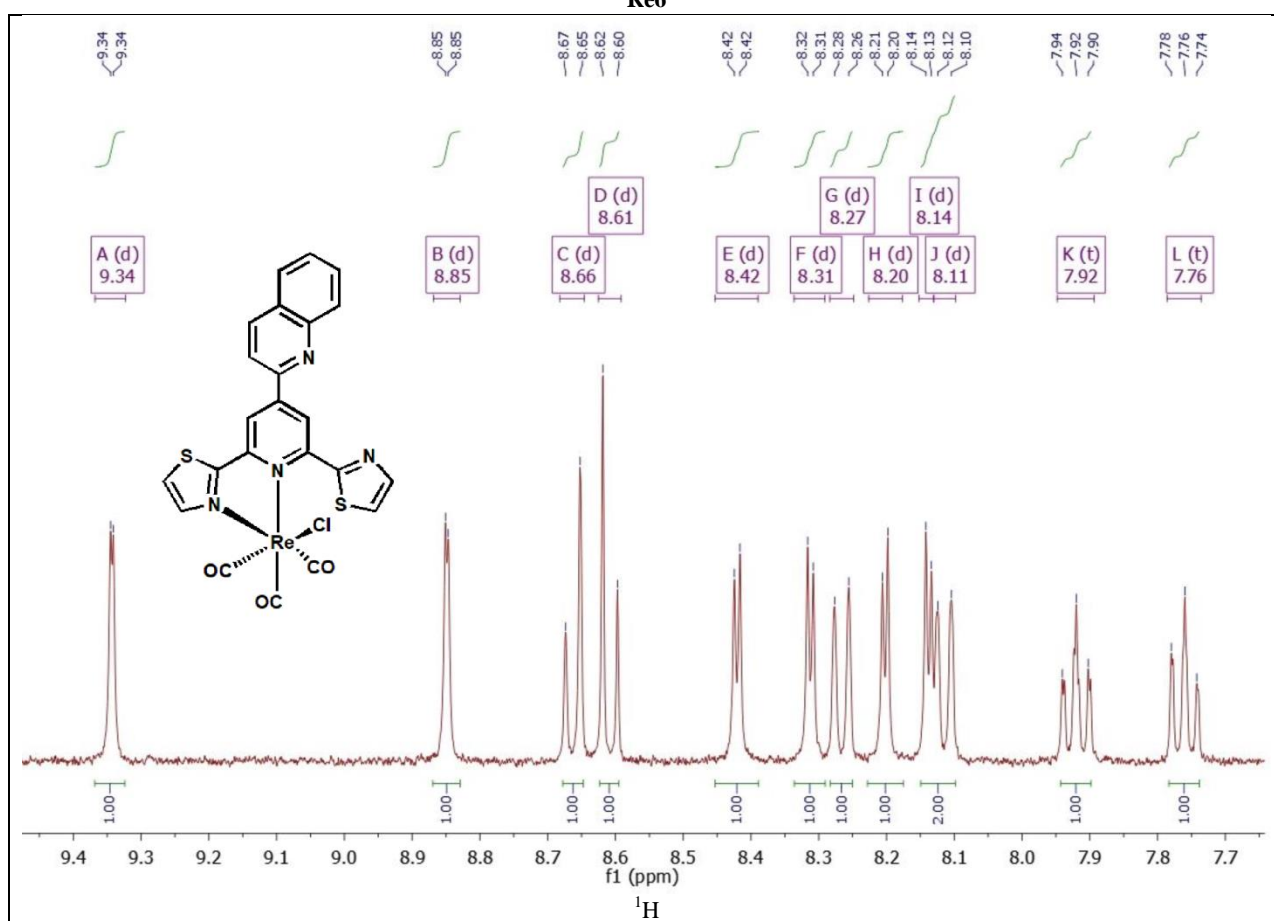
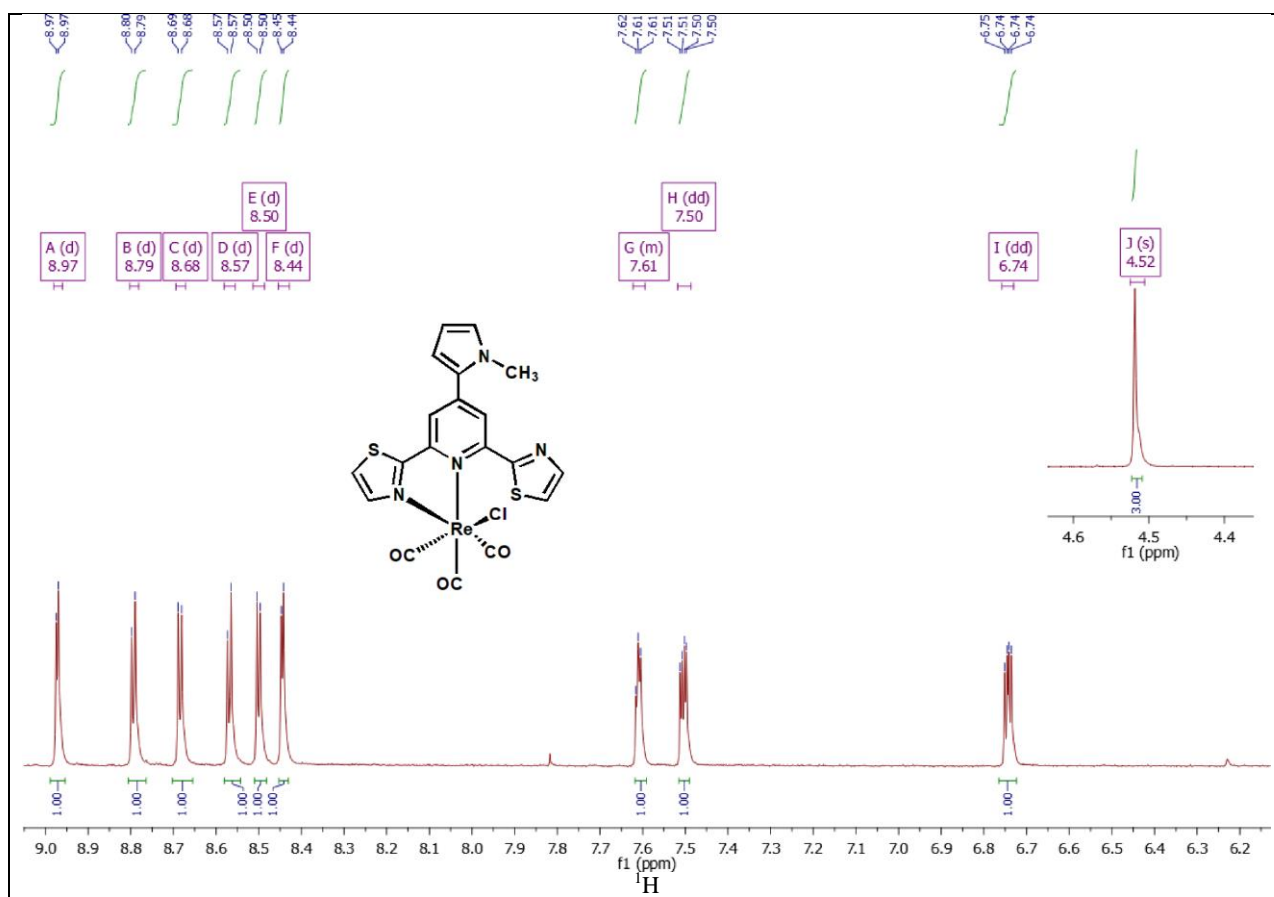
ReI

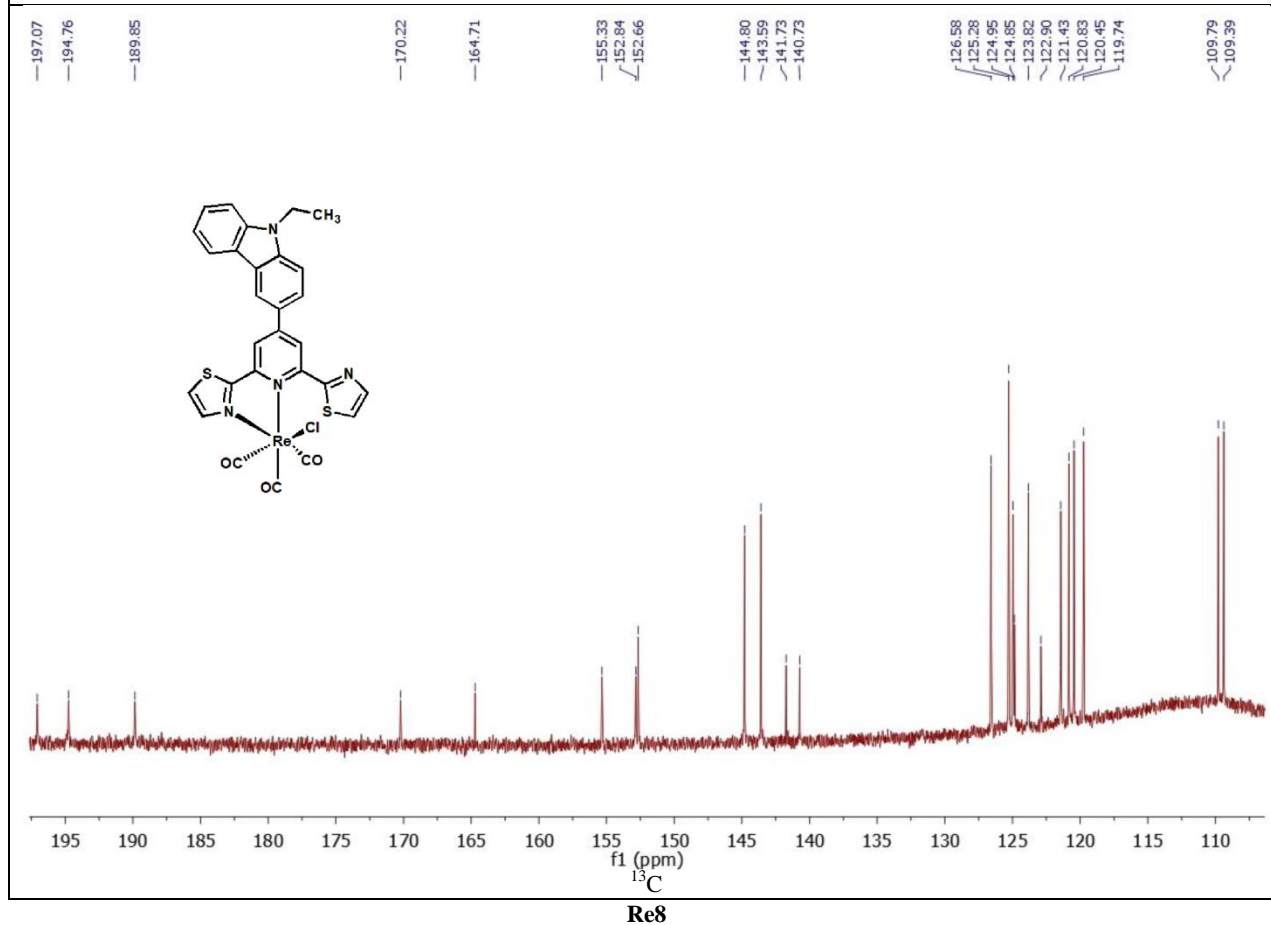
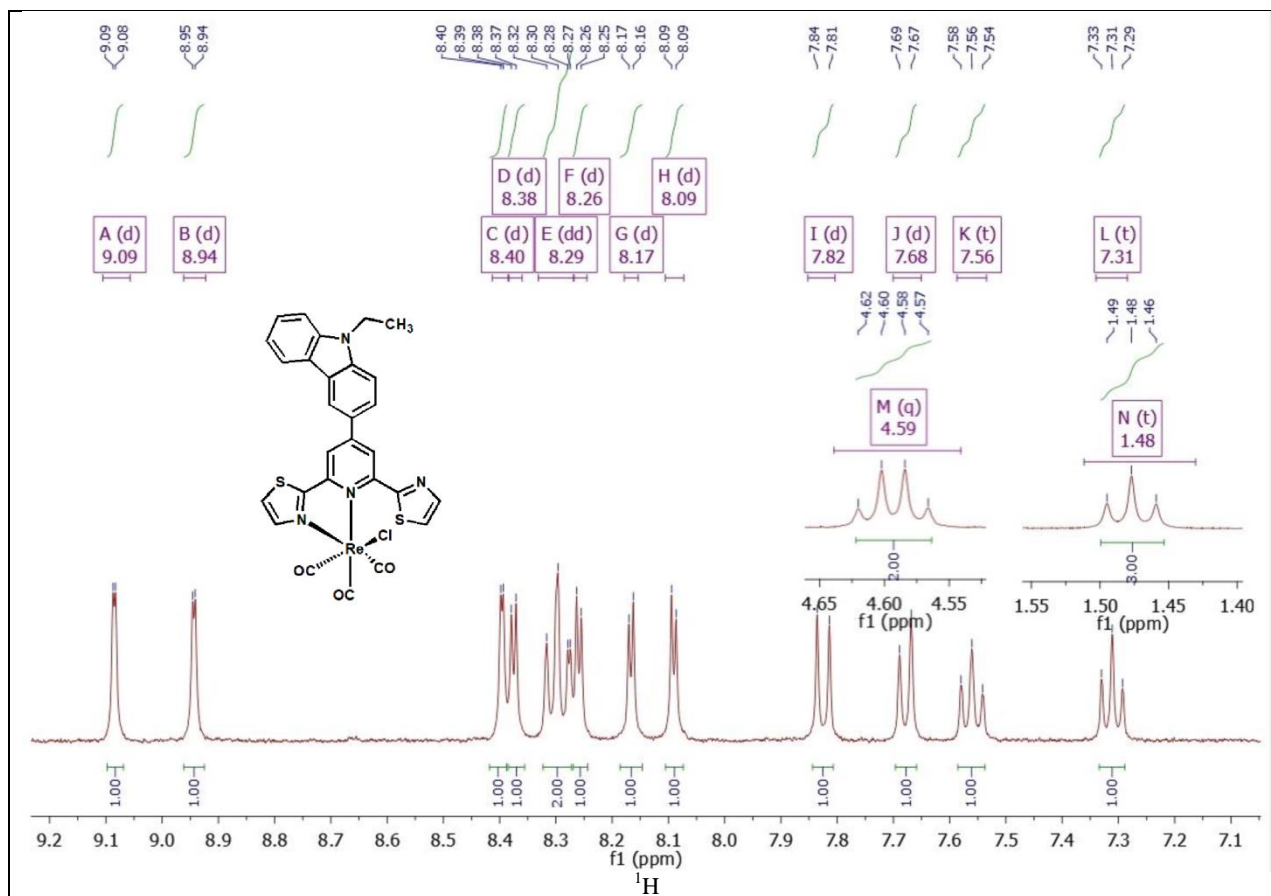






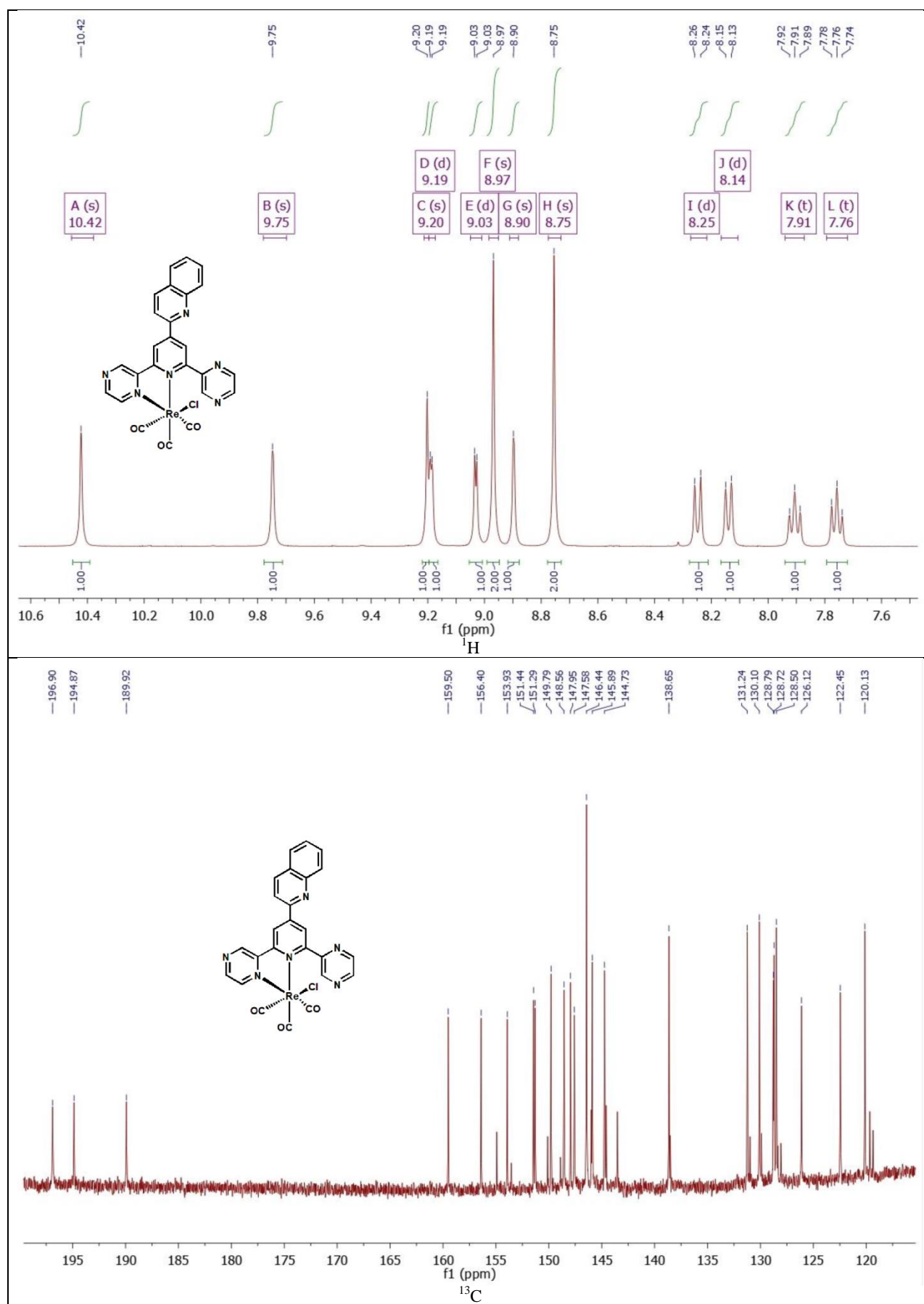




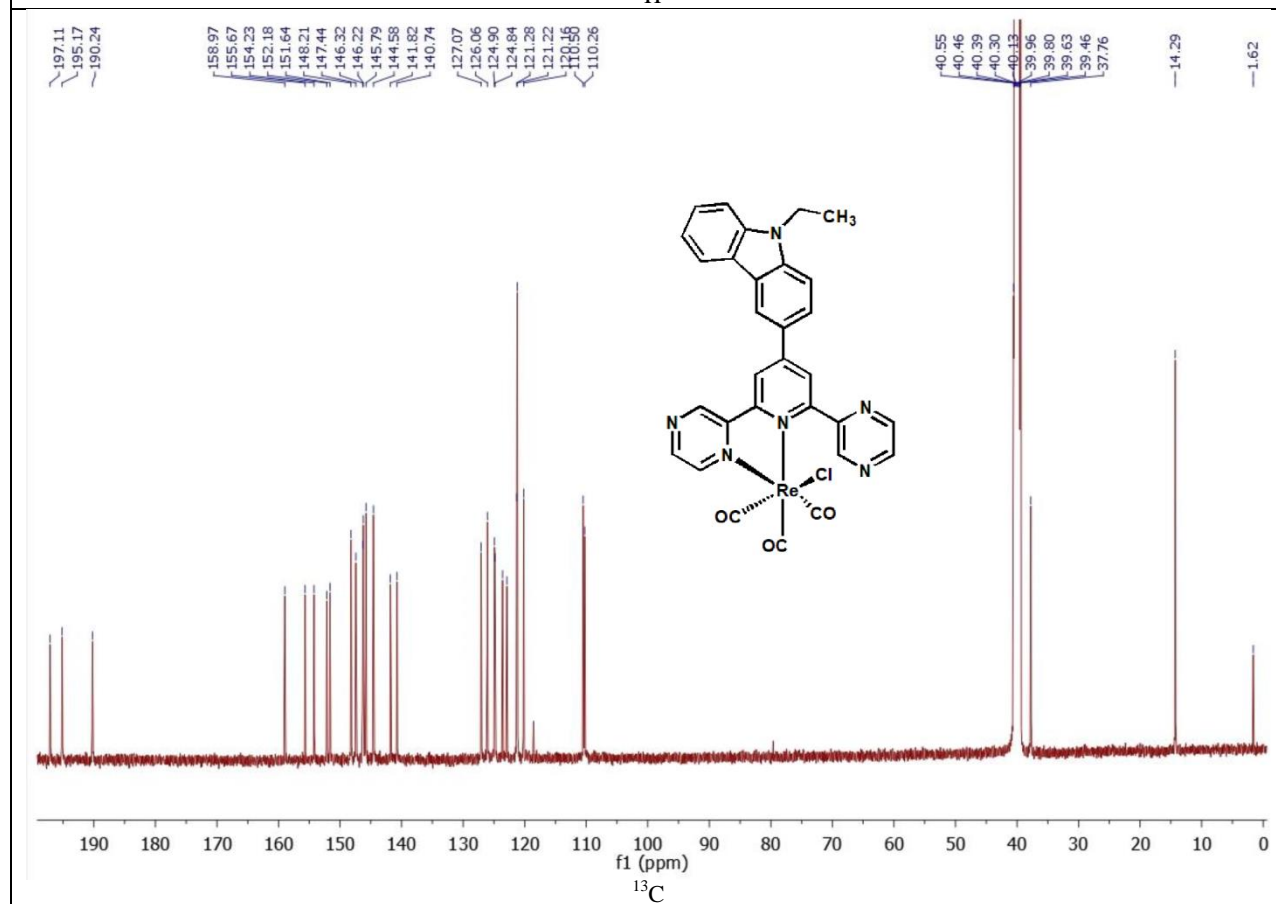
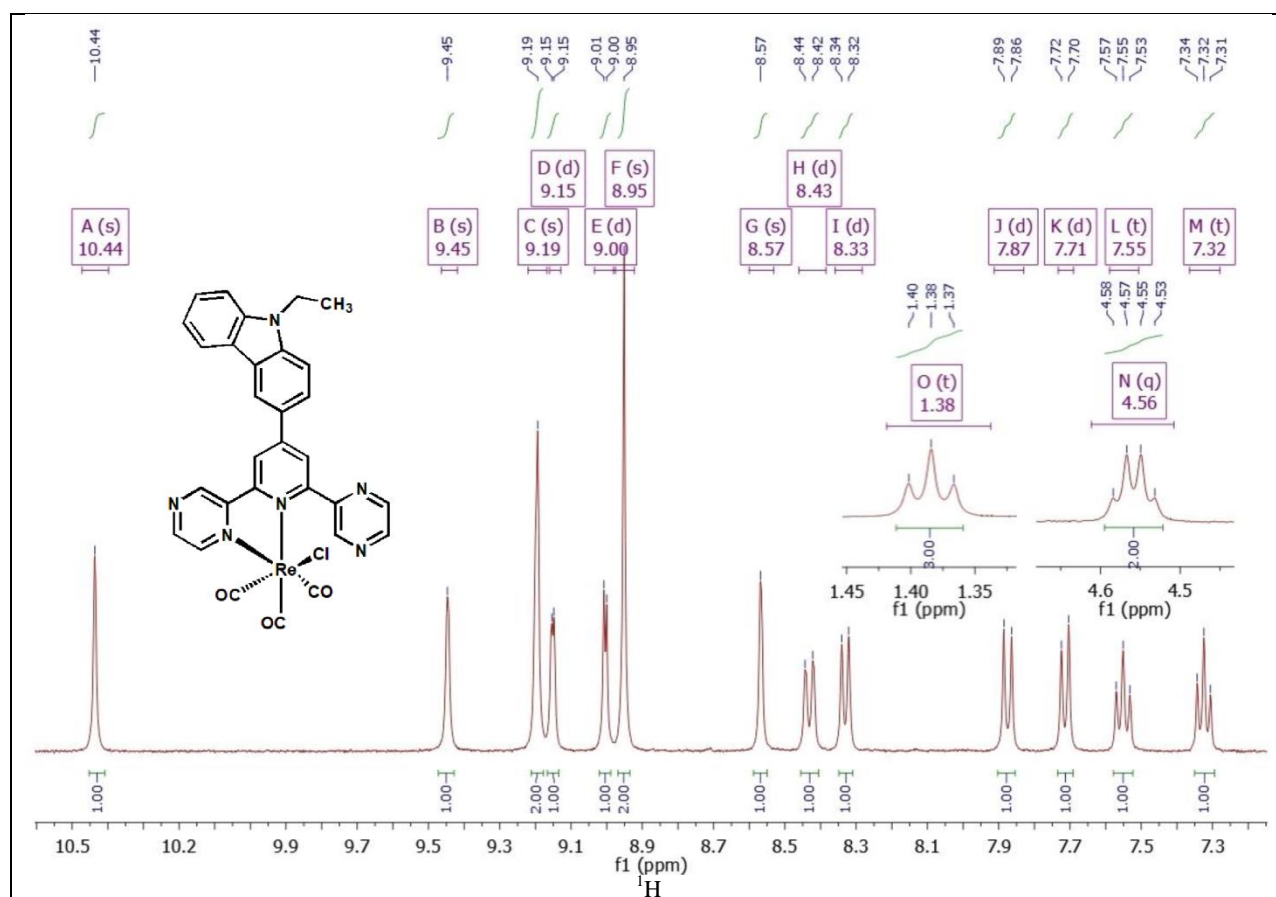




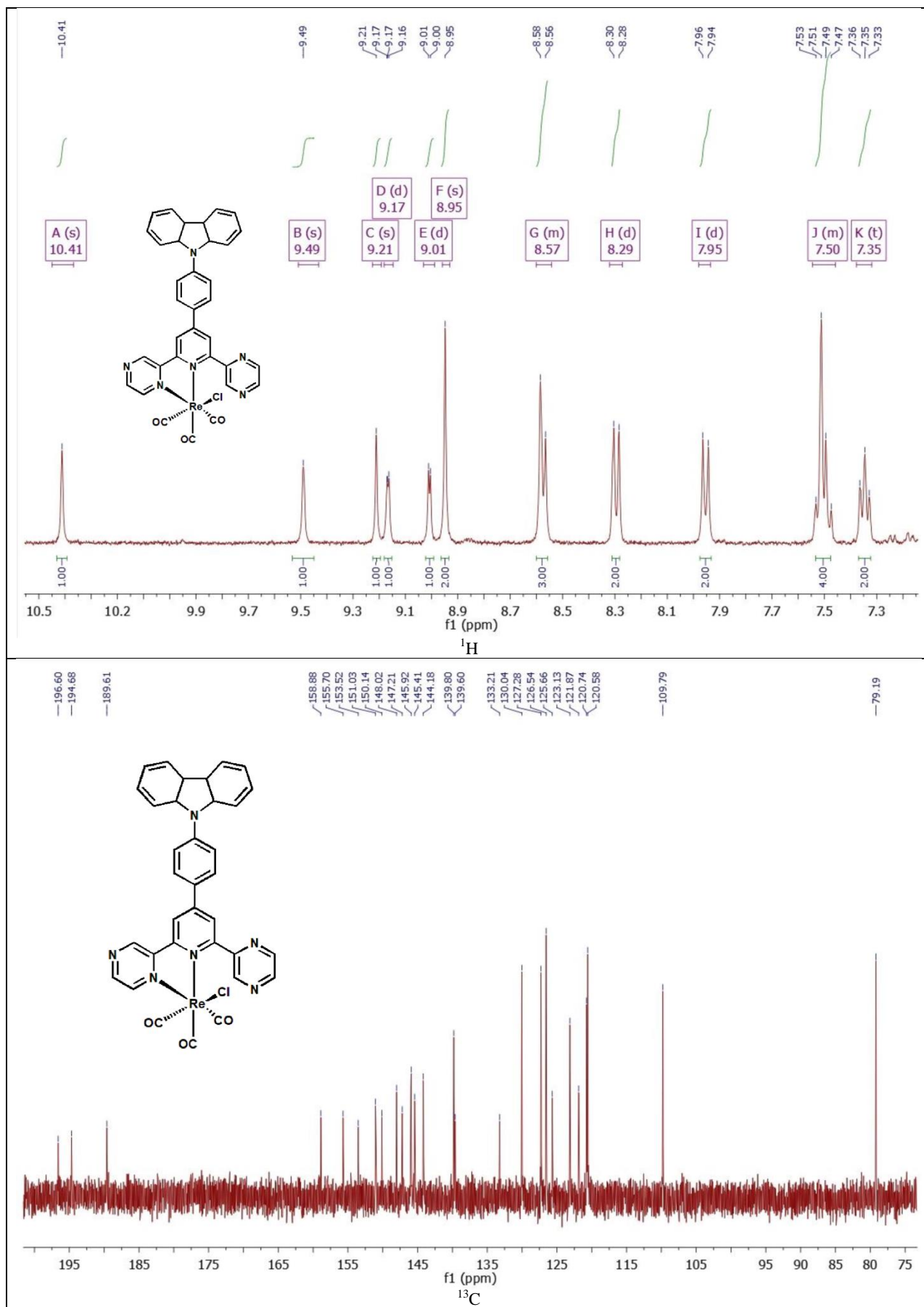




Re10

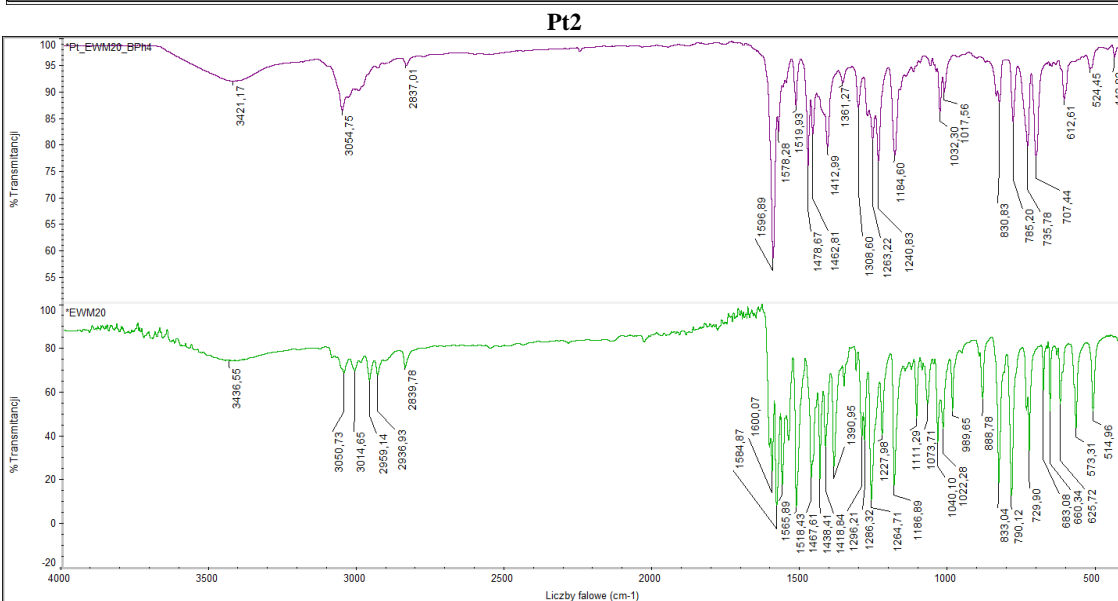
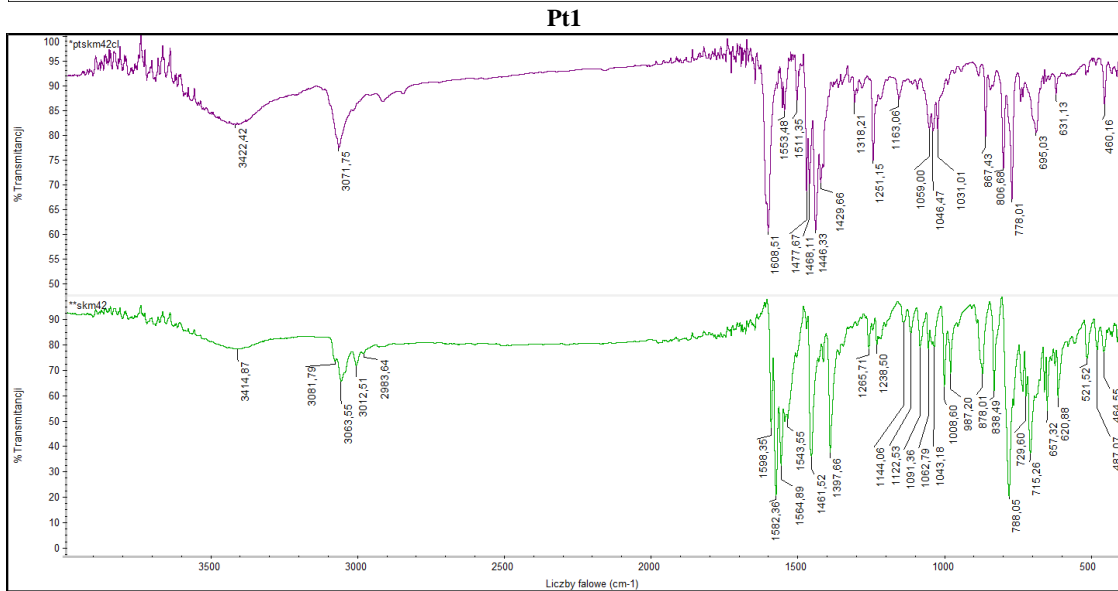
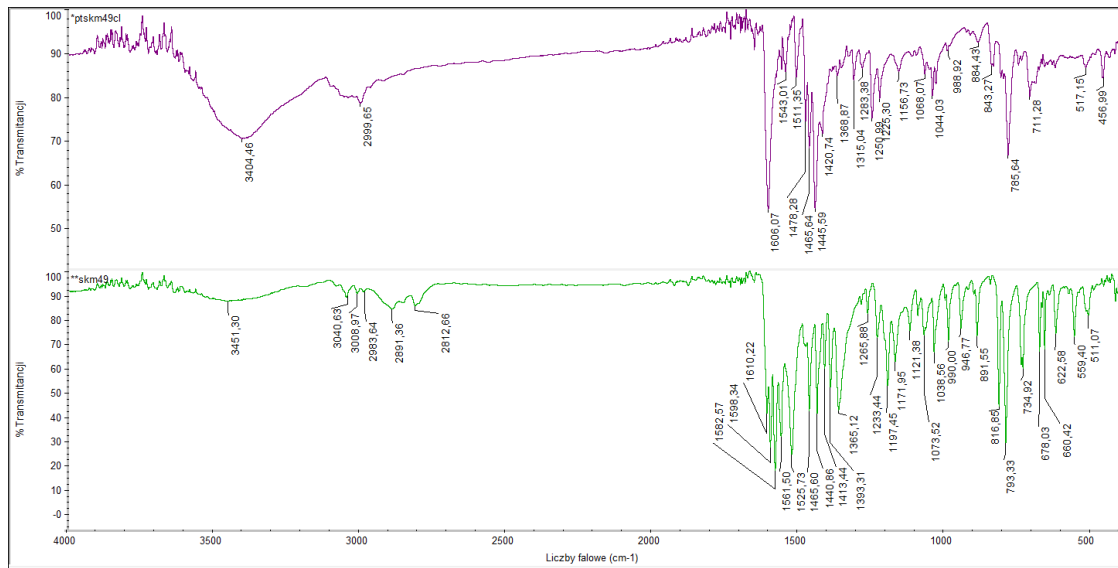


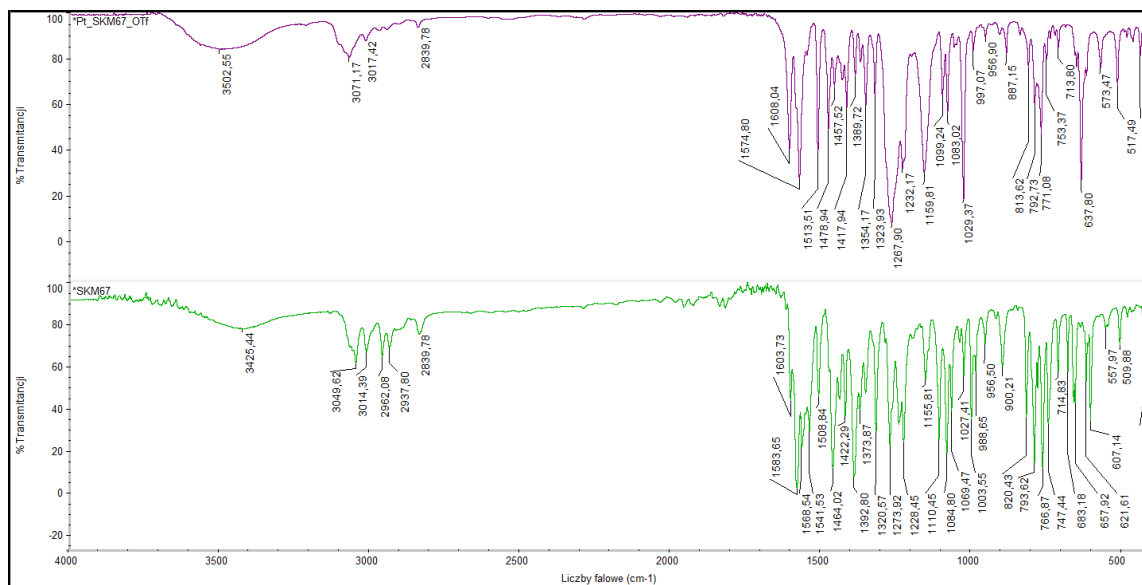
Re11



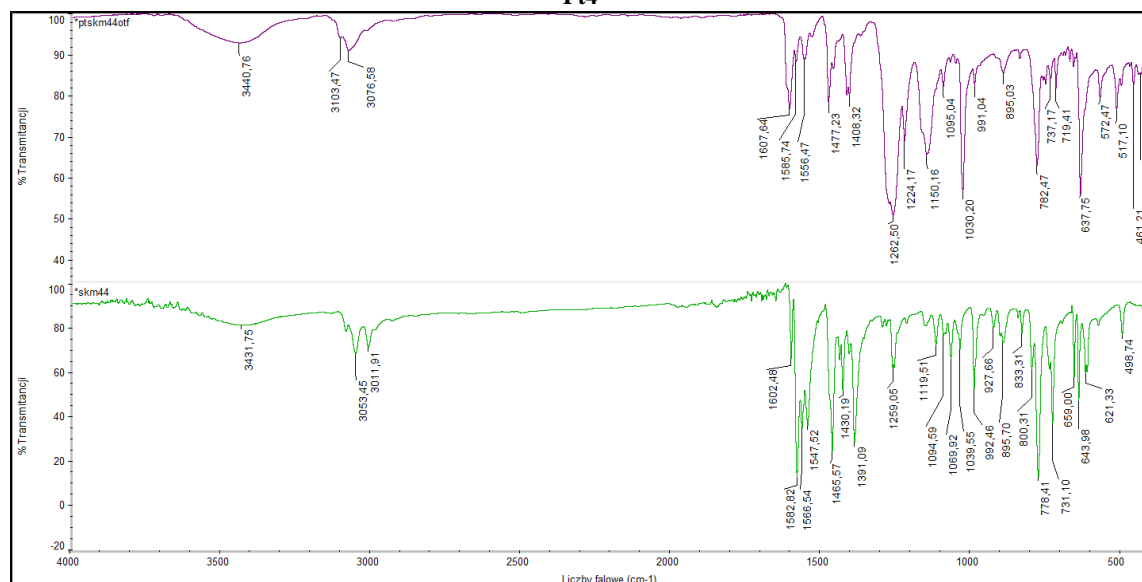
**Re12**  
Rysunek S7. Widma NMR otrzymanych związków renu(I).

# IR

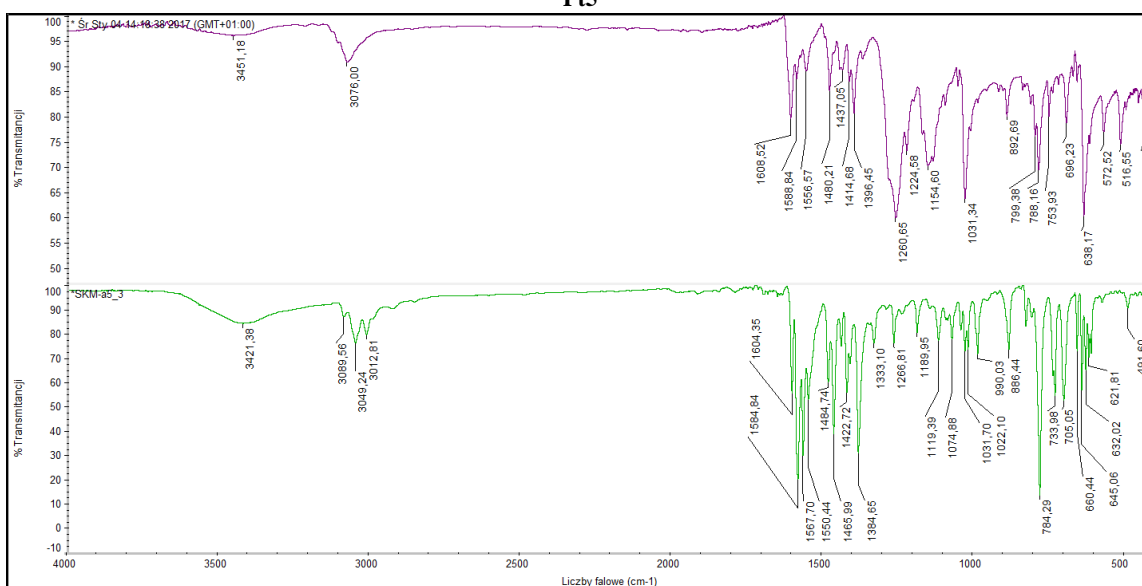




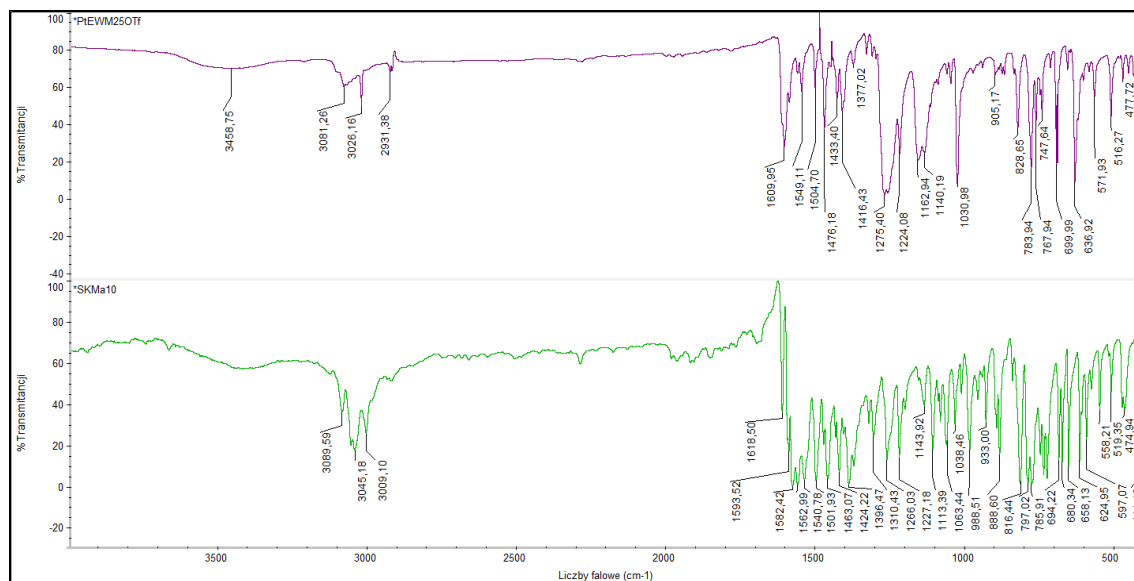
**Pt4**



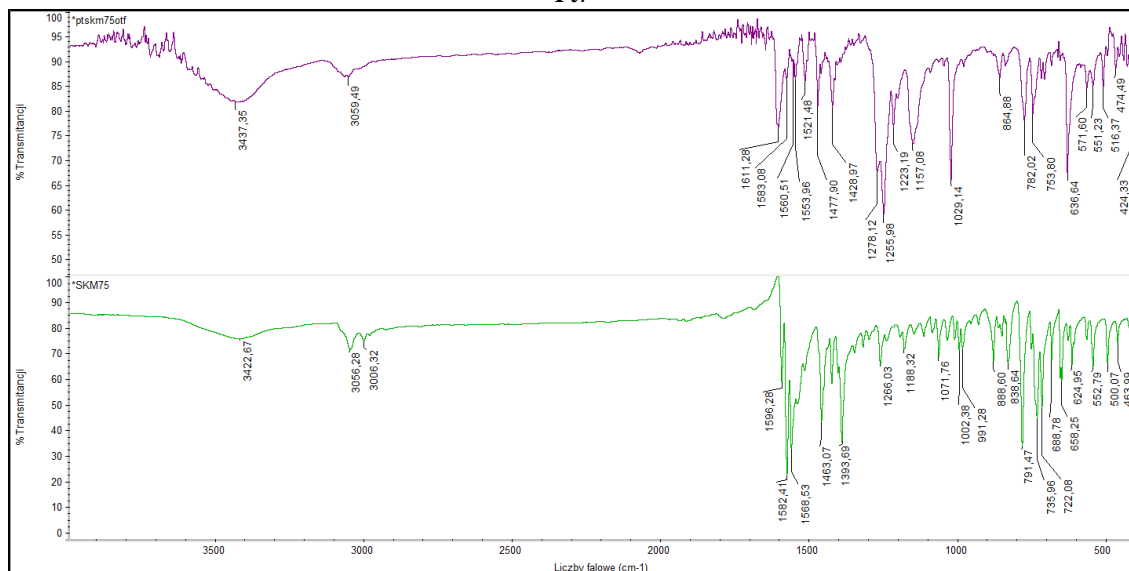
**Pt5**



**Pt6**

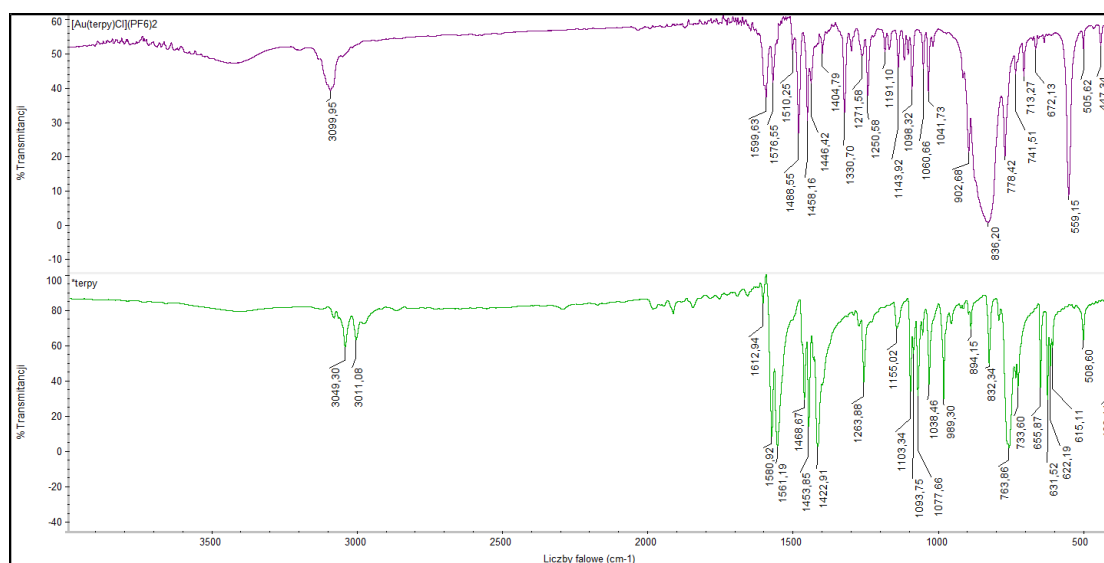


**Pt7**



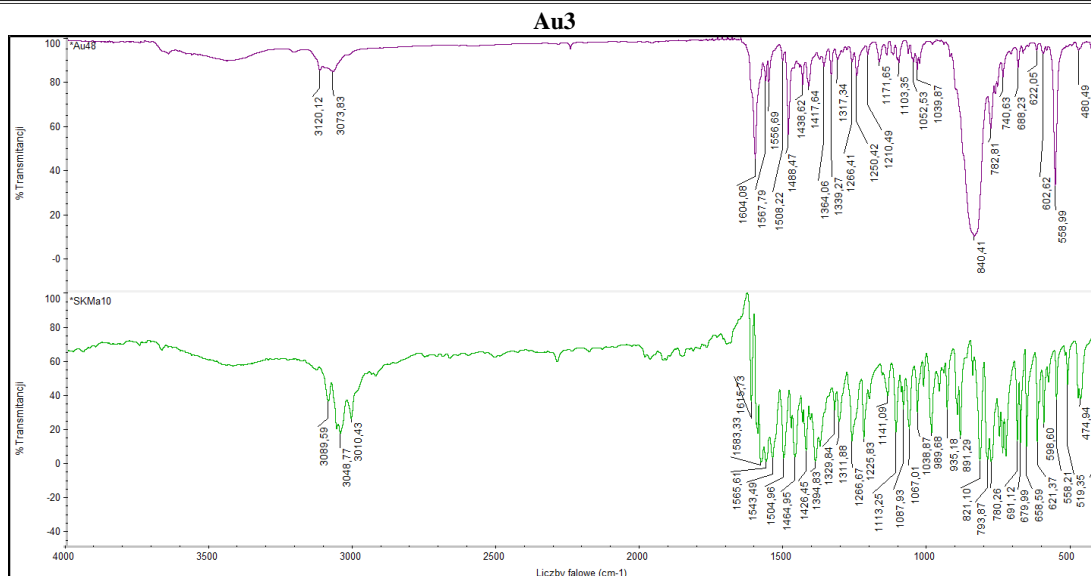
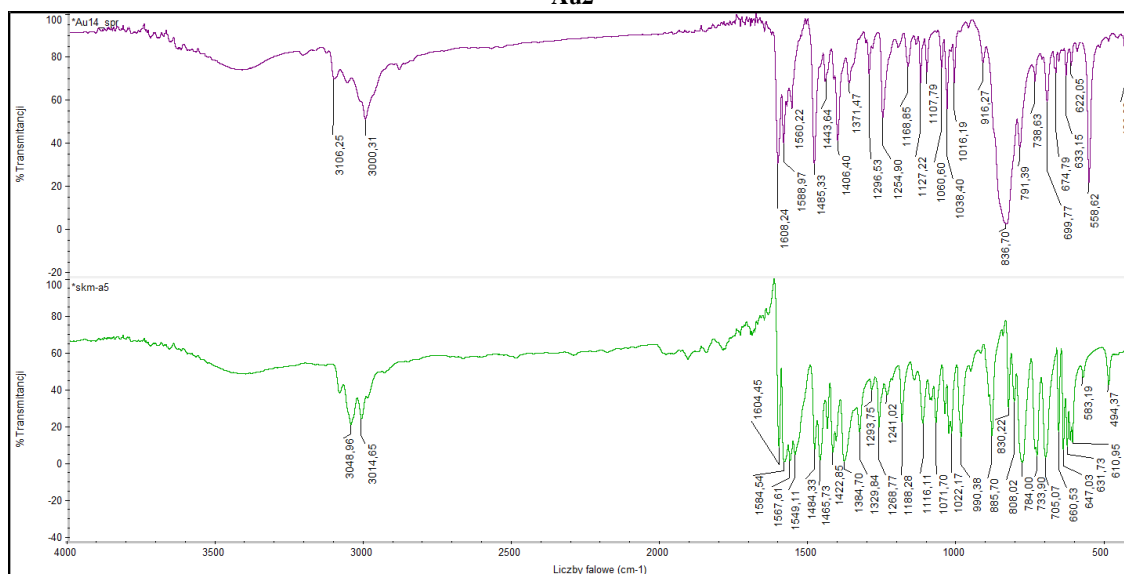
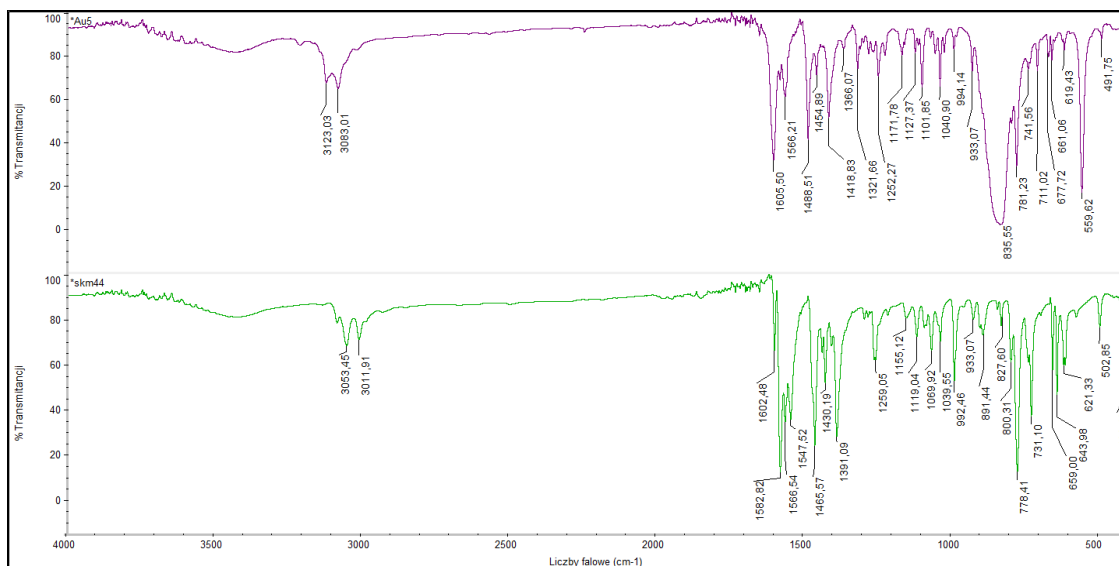
**Pt8**

**Rysunek S8.** Widma IR otrzymanych związków platyny(II) (fioletowy) wraz z ich analogicznymi ligandami (zielony).

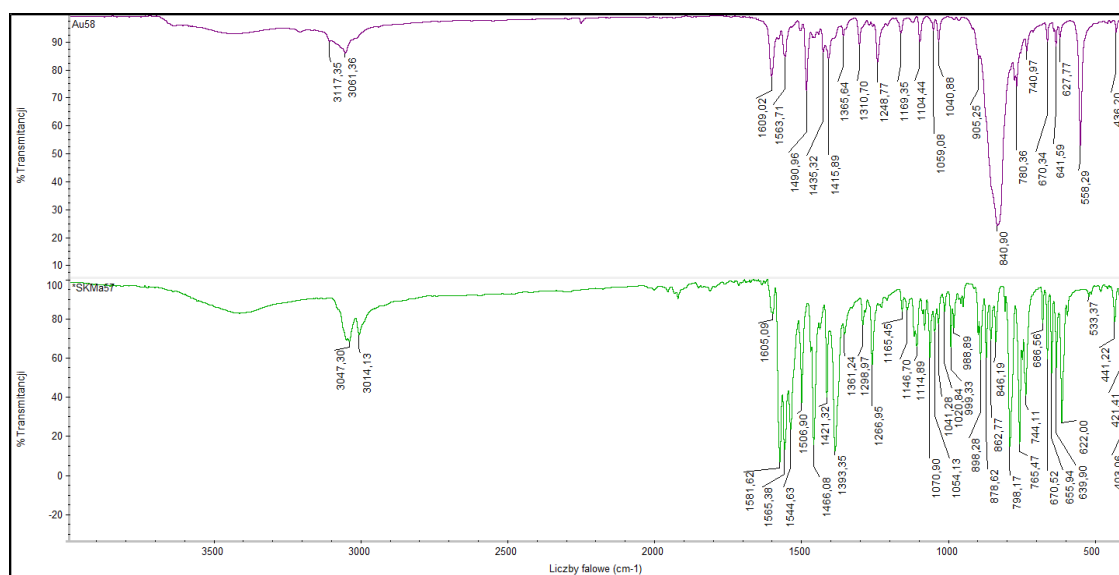


**Au1**

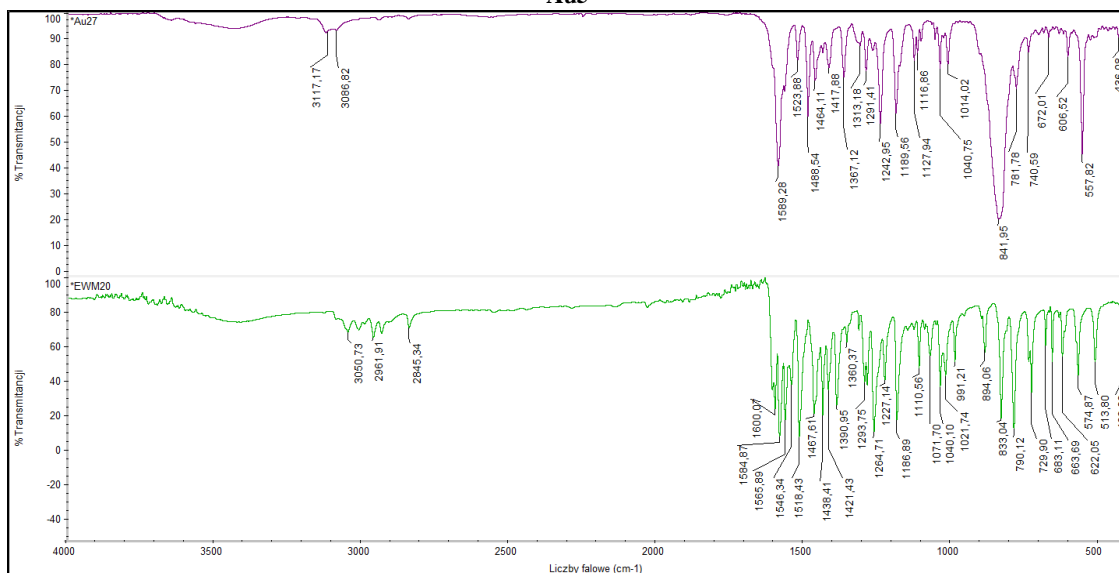




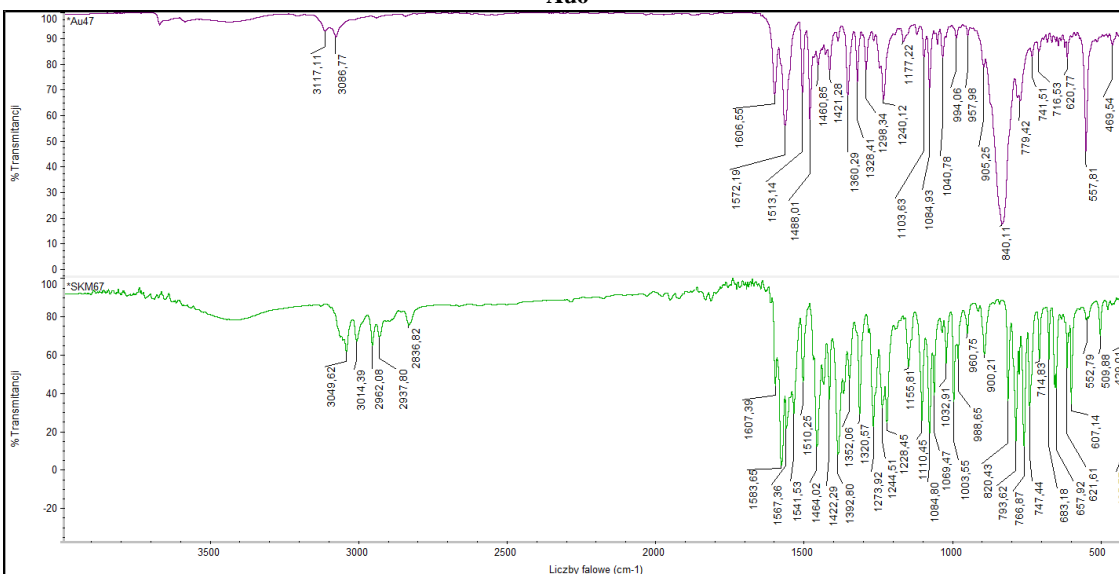
**Au4**



**Au5**

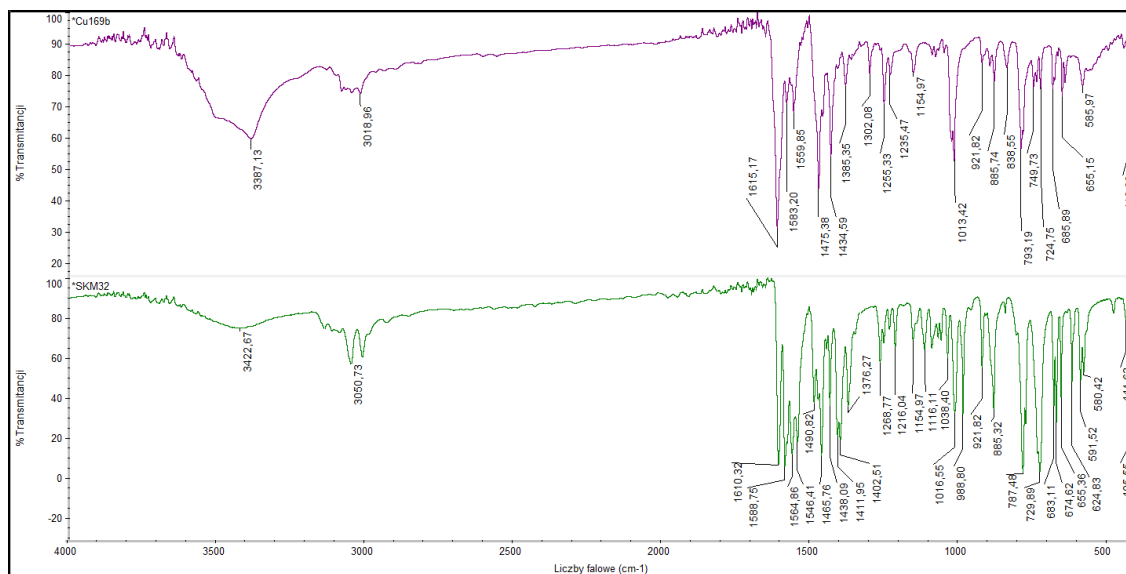


**Au6**

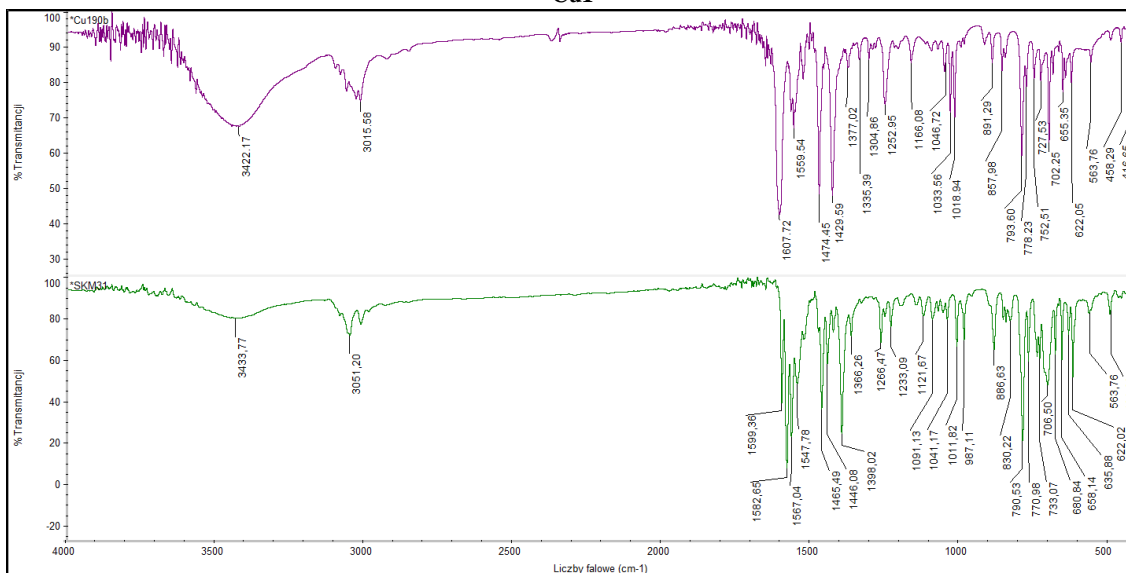


**Au7**

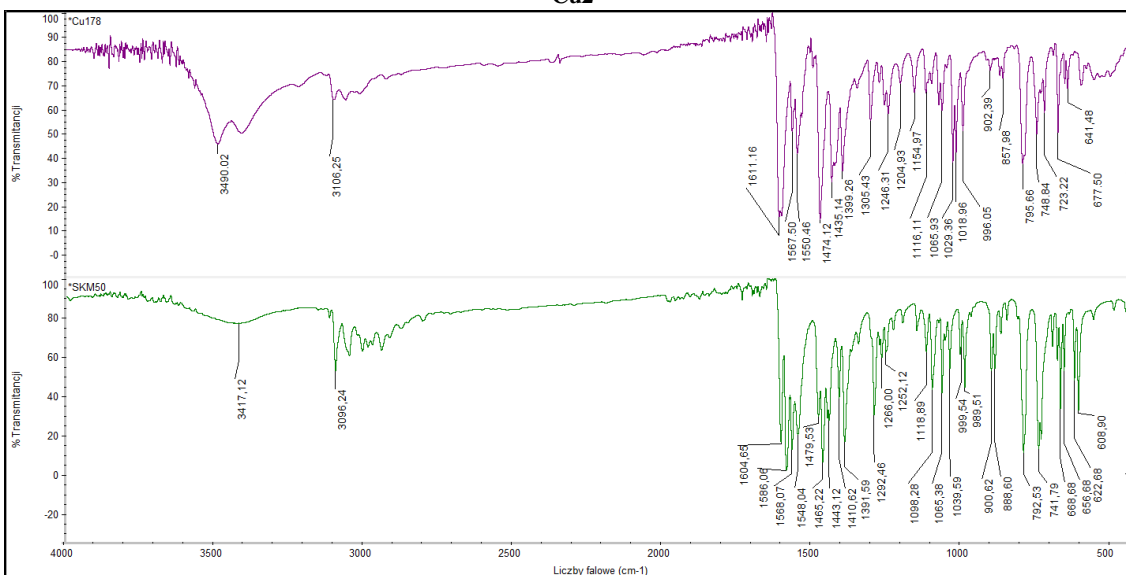
**Rysunek S9.** Widma IR otrzymanych związków złota(III) (fioletowy) wraz z ich analogicznymi ligandami (zielony).



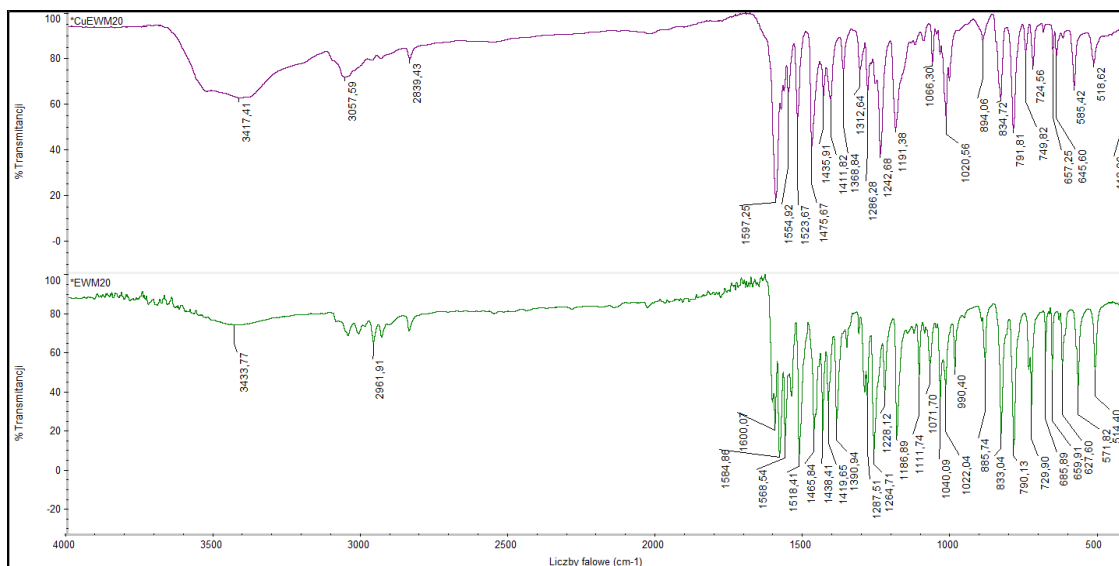
**Cu1**



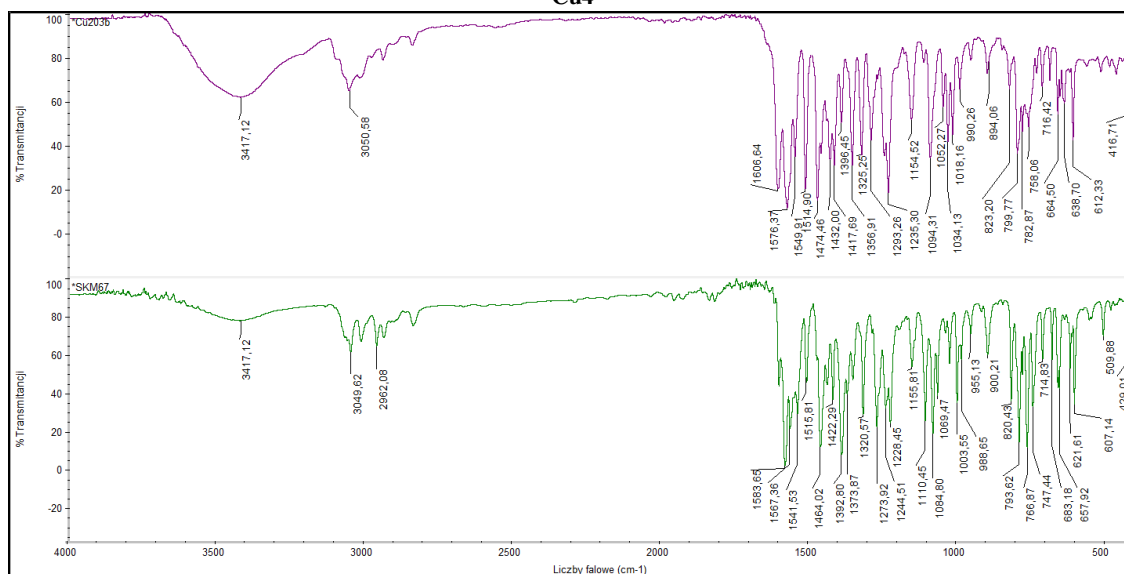
**Cu2**



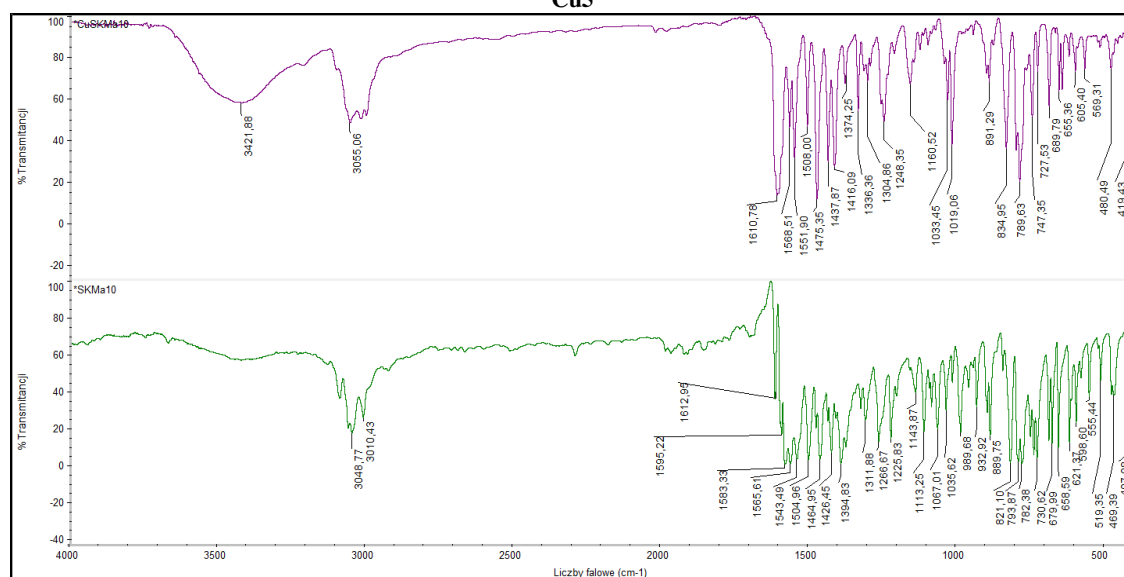
**Cu3**



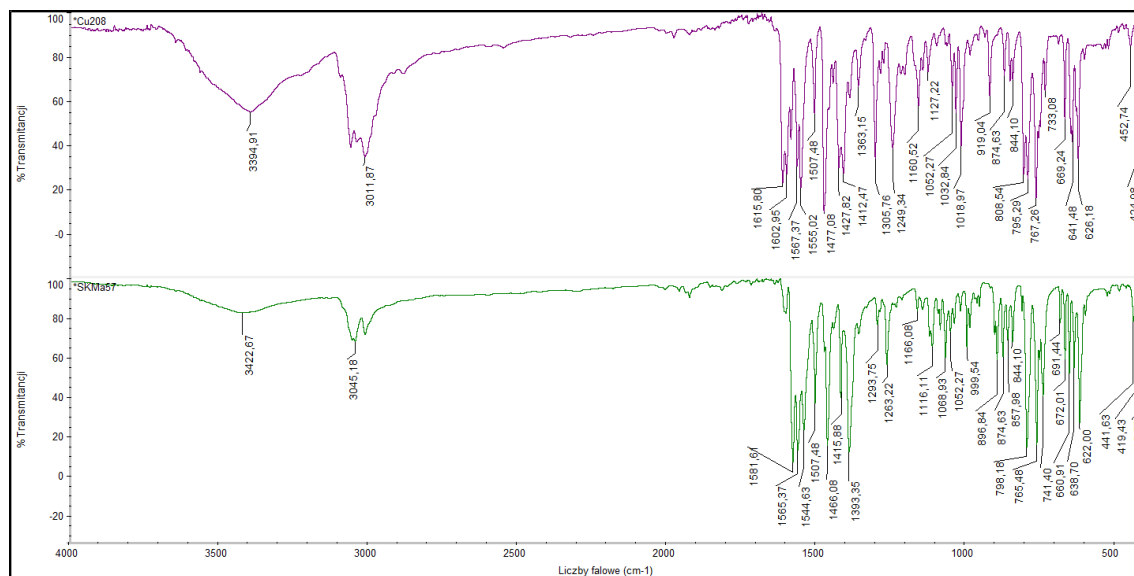
**Cu4**



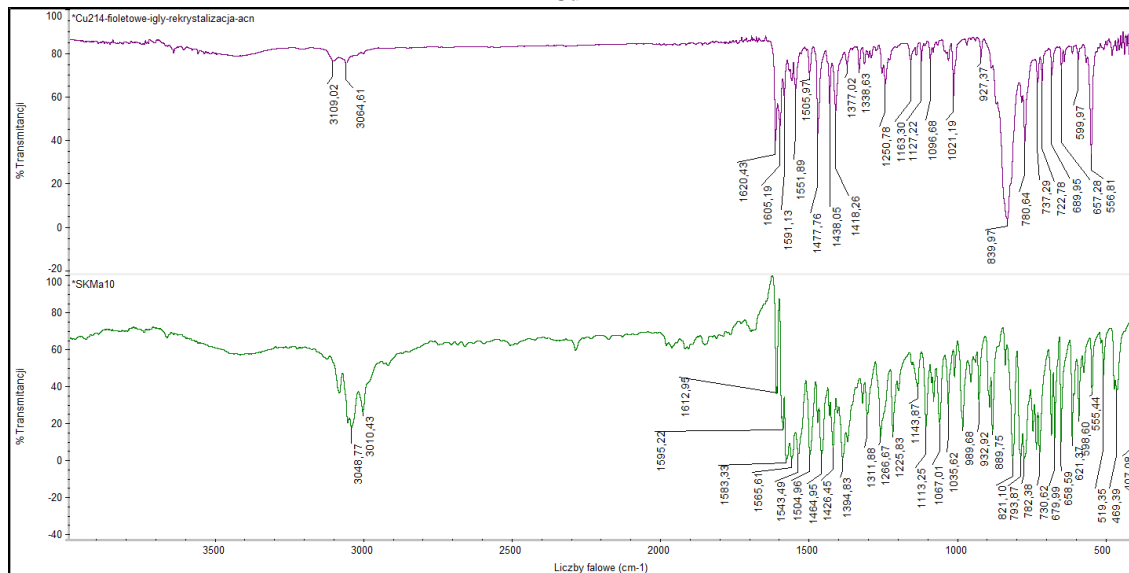
**Cu5**



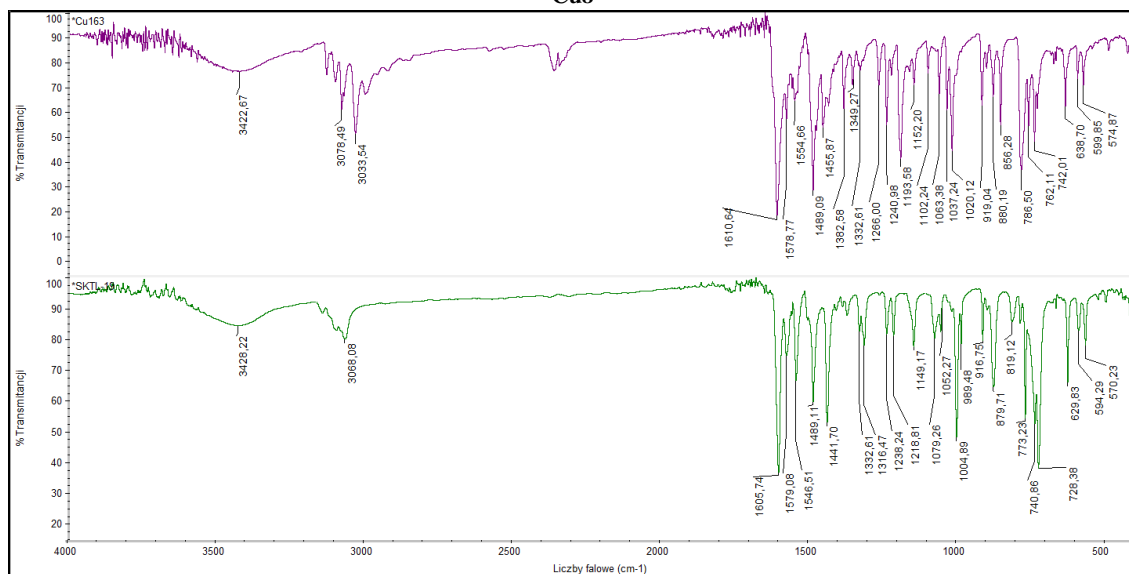
**Cu6**



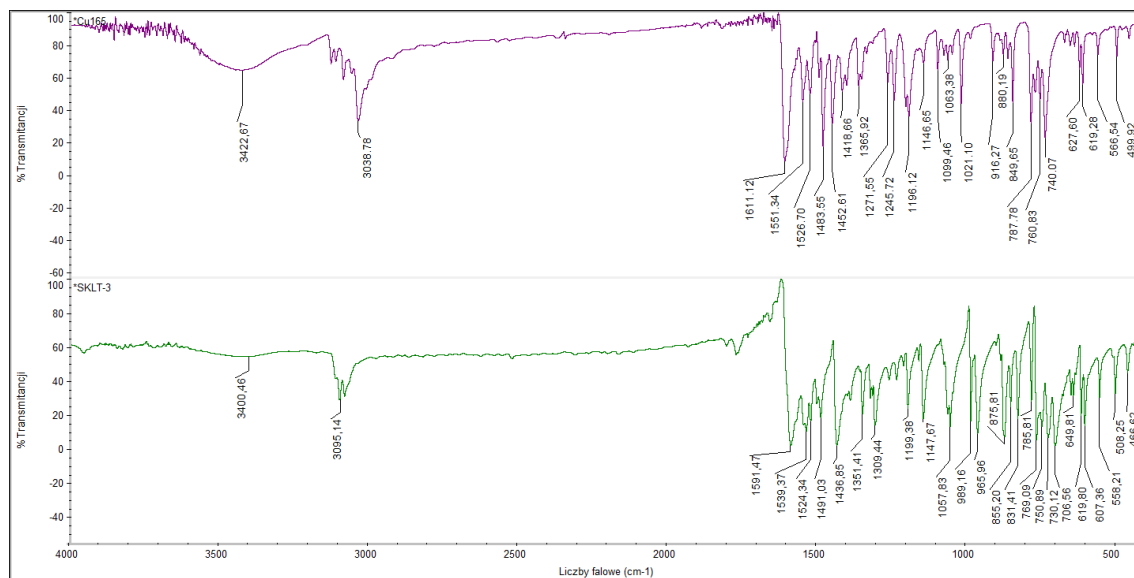
**Cu7**



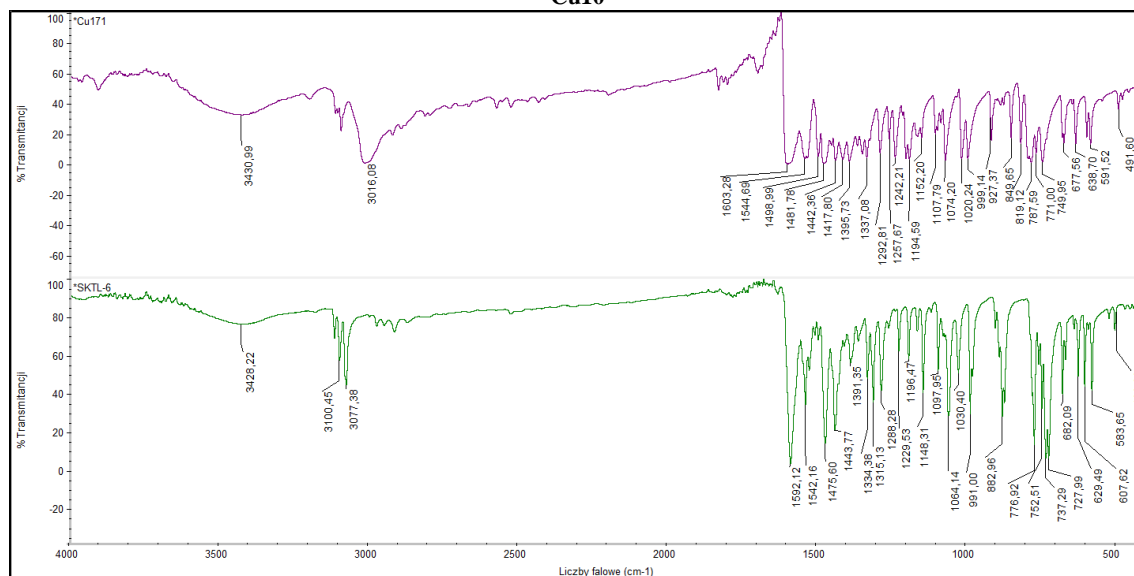
**Cu8**



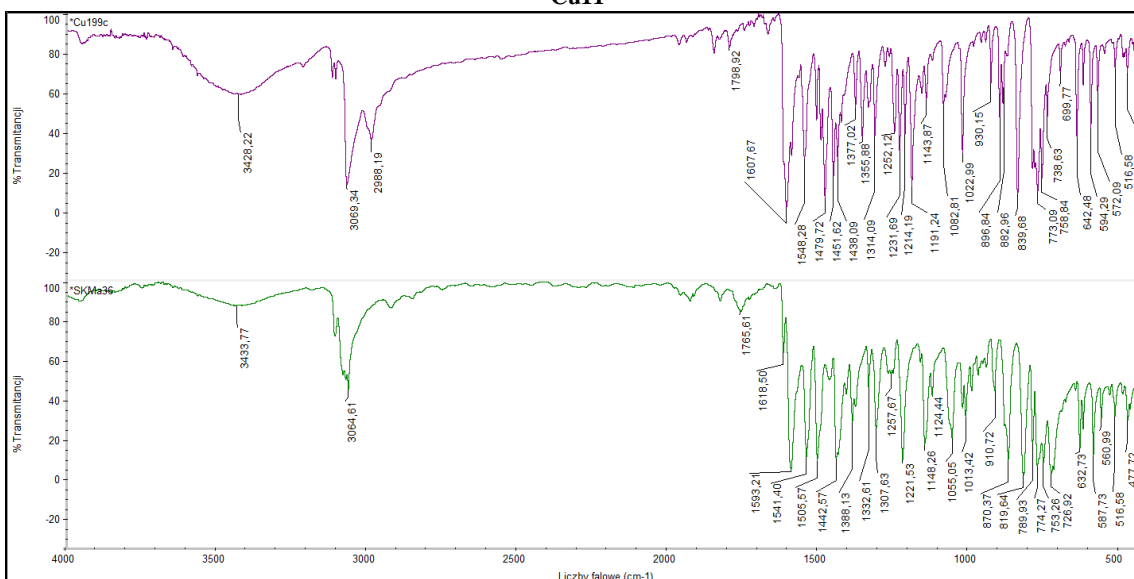
**Cu9**



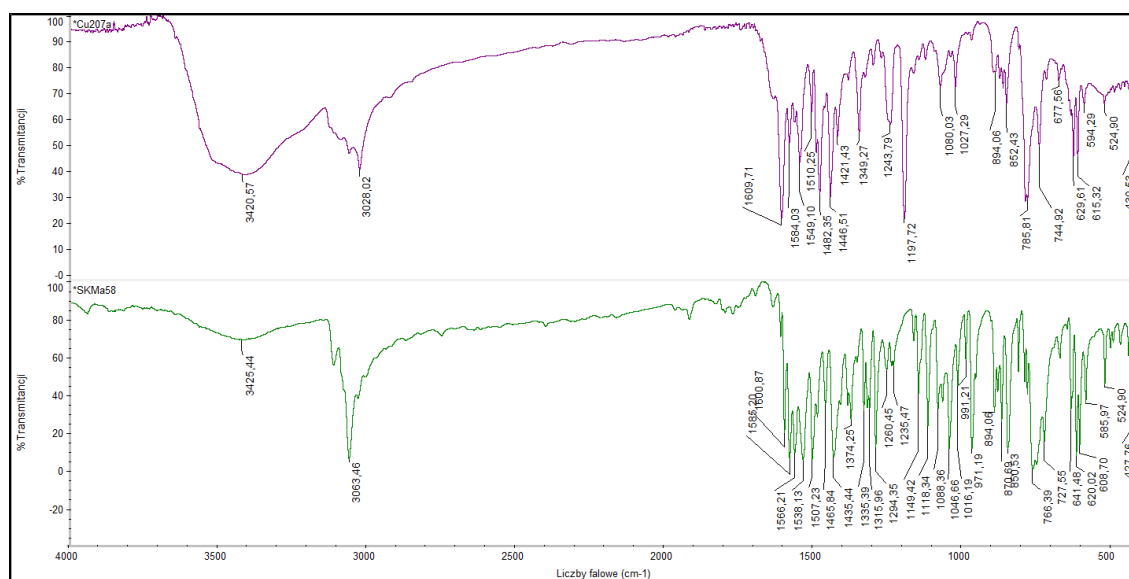
**Cu10**



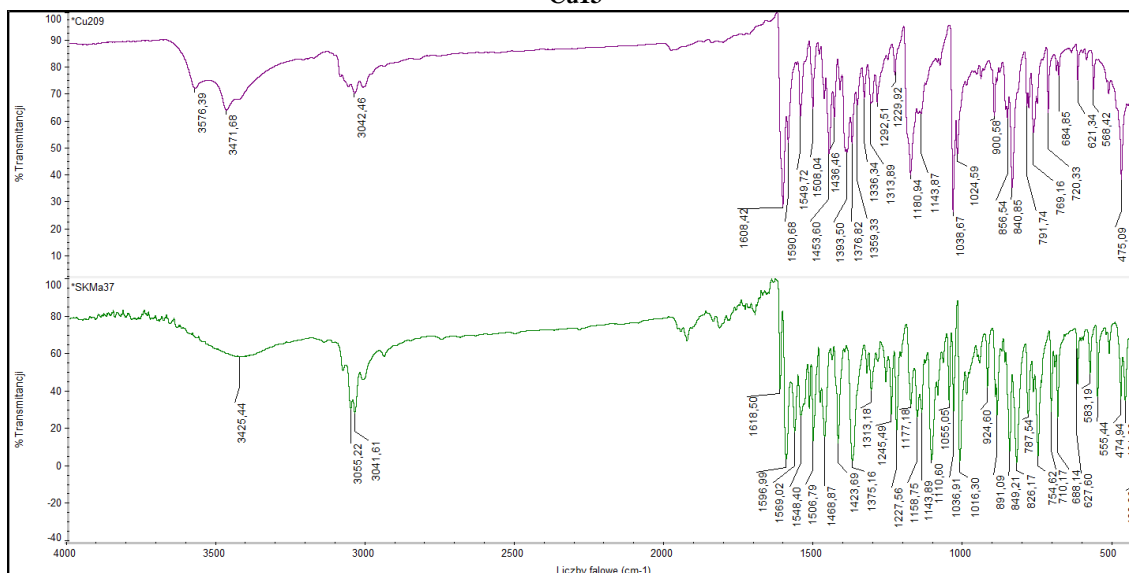
**Cu11**



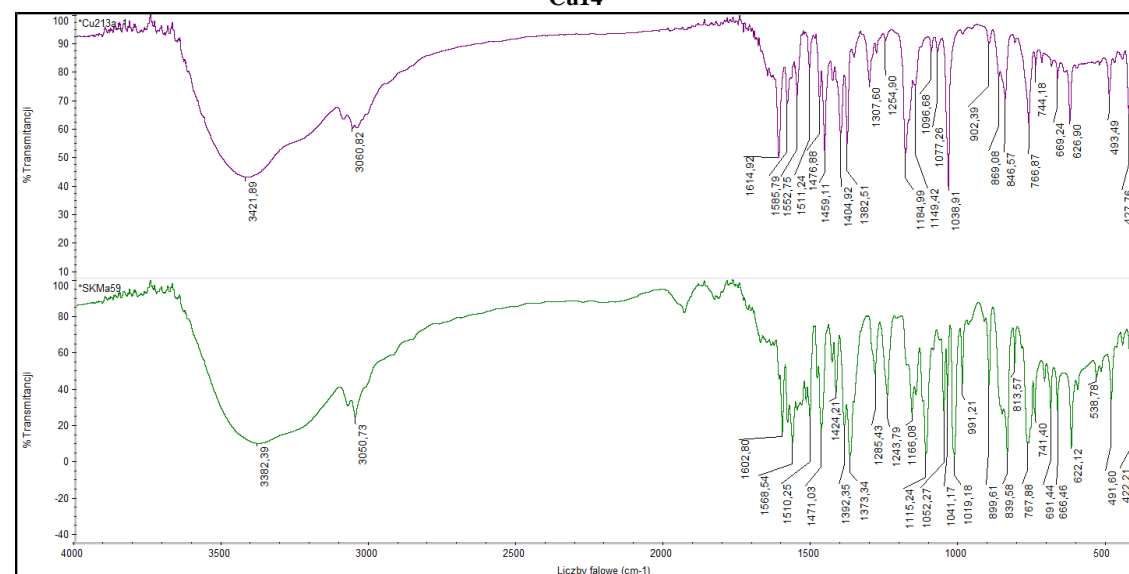
**Cu12**



### Cu13



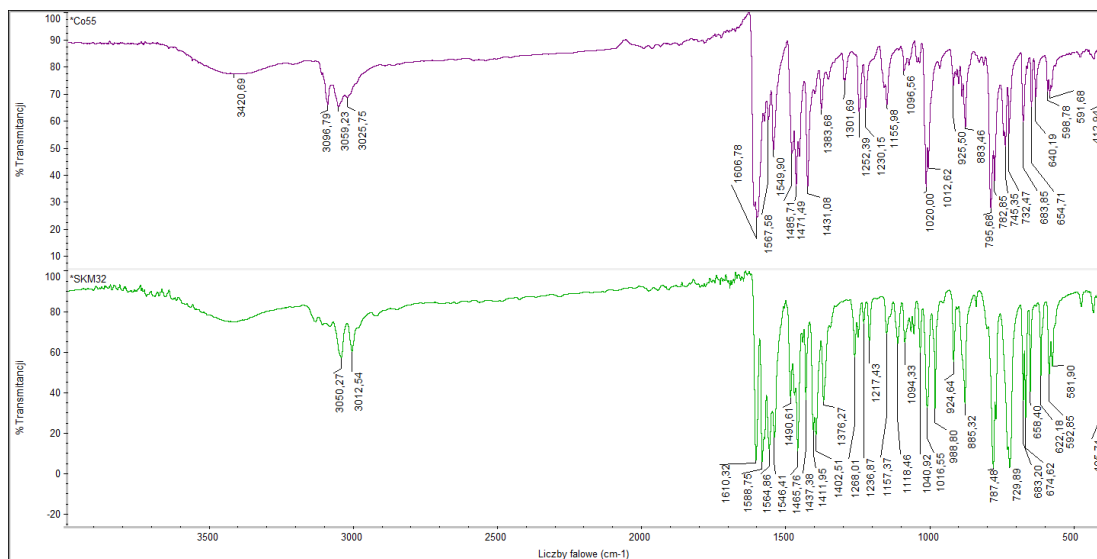
### Cu14



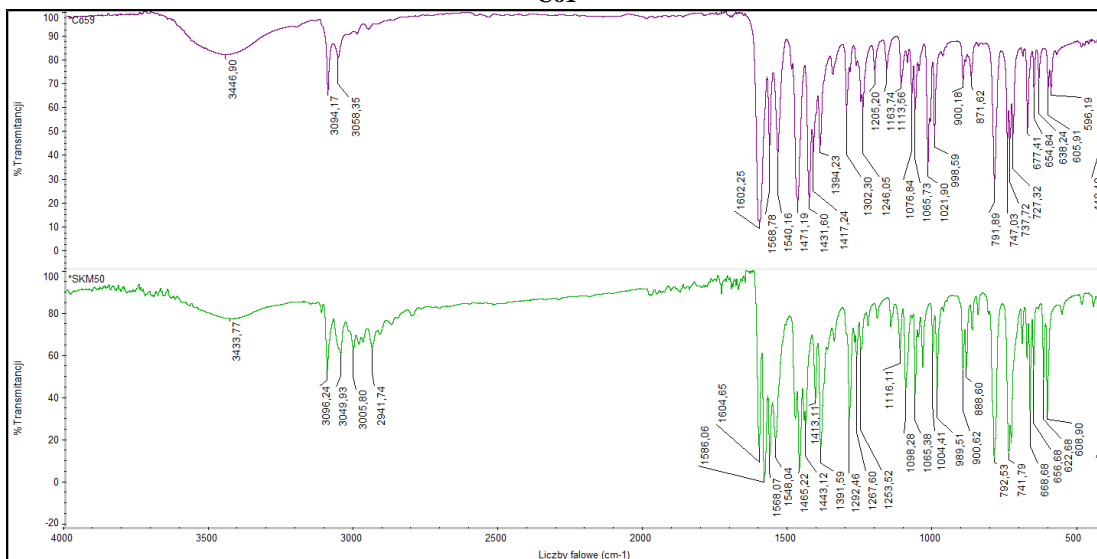
### Cu15

Rysunek S10. Widma IR otrzymanych związków miedzi(II) (fioletowy) wraz z ich analogicznymi ligandami (zielony).

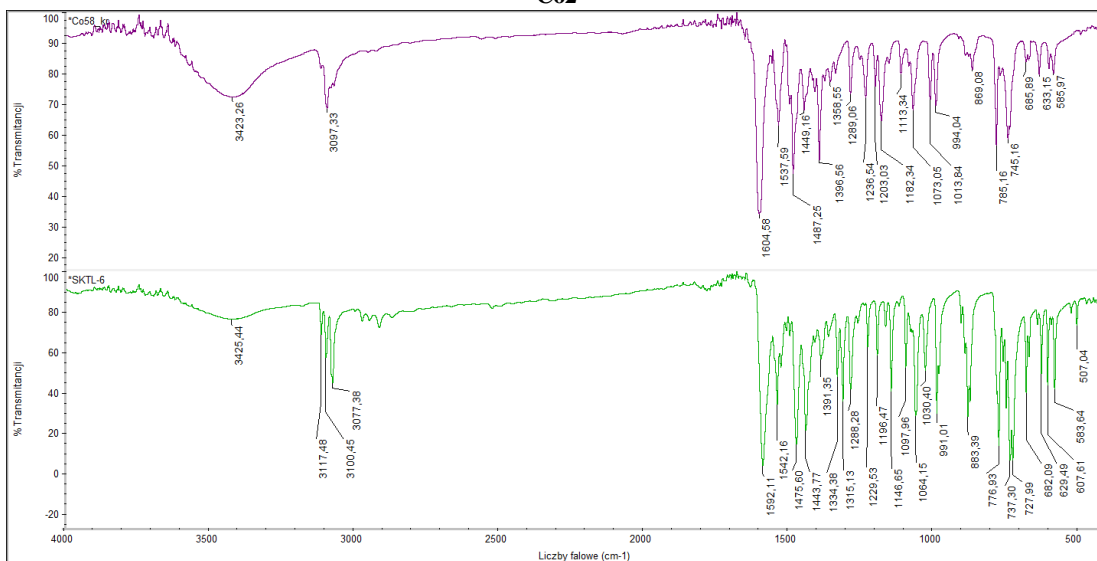




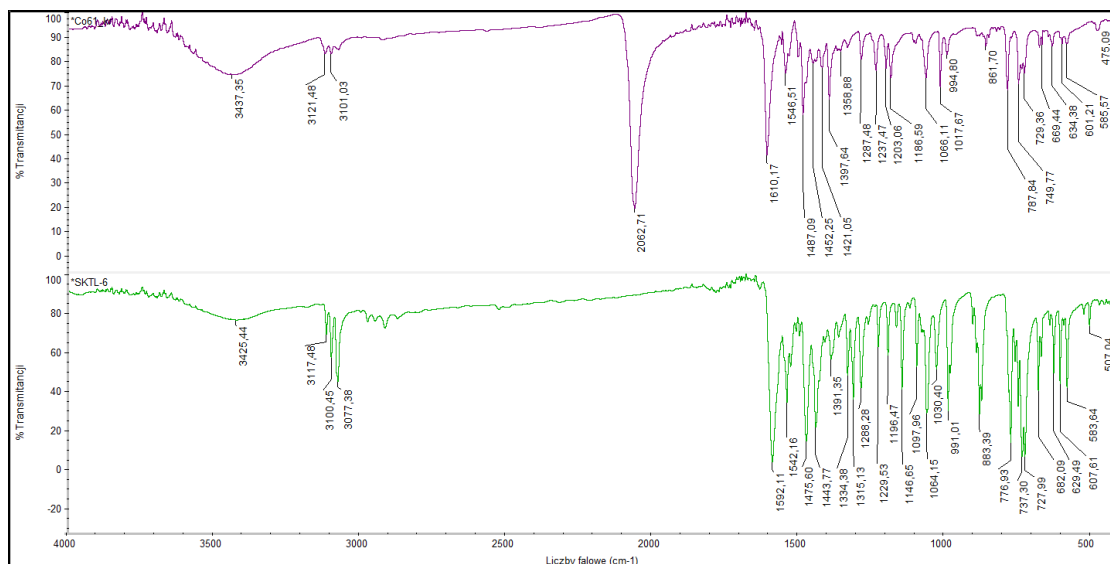
Co1



Co2

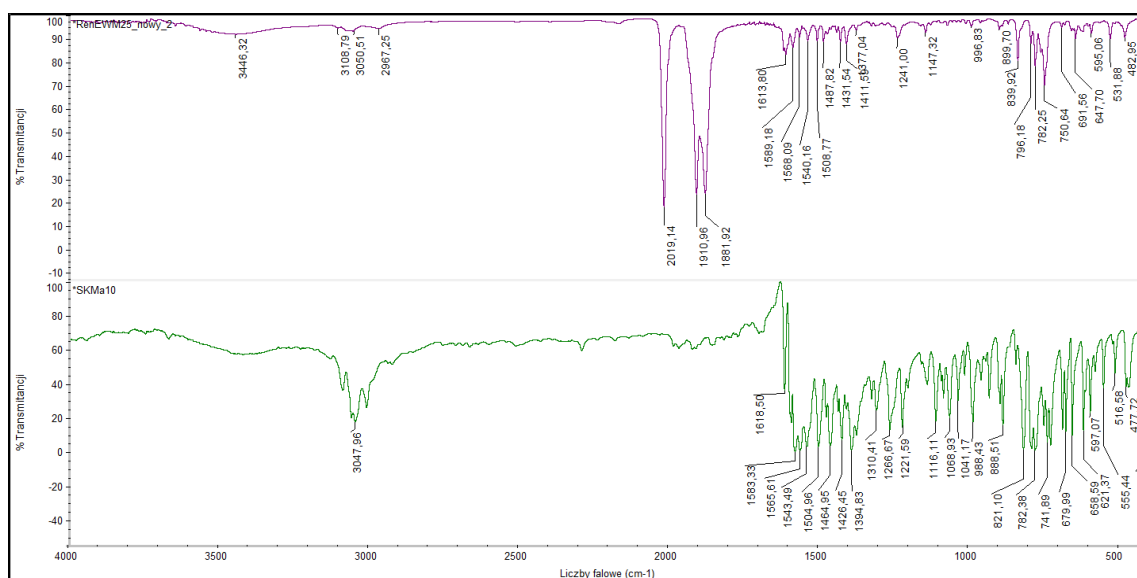


Co3

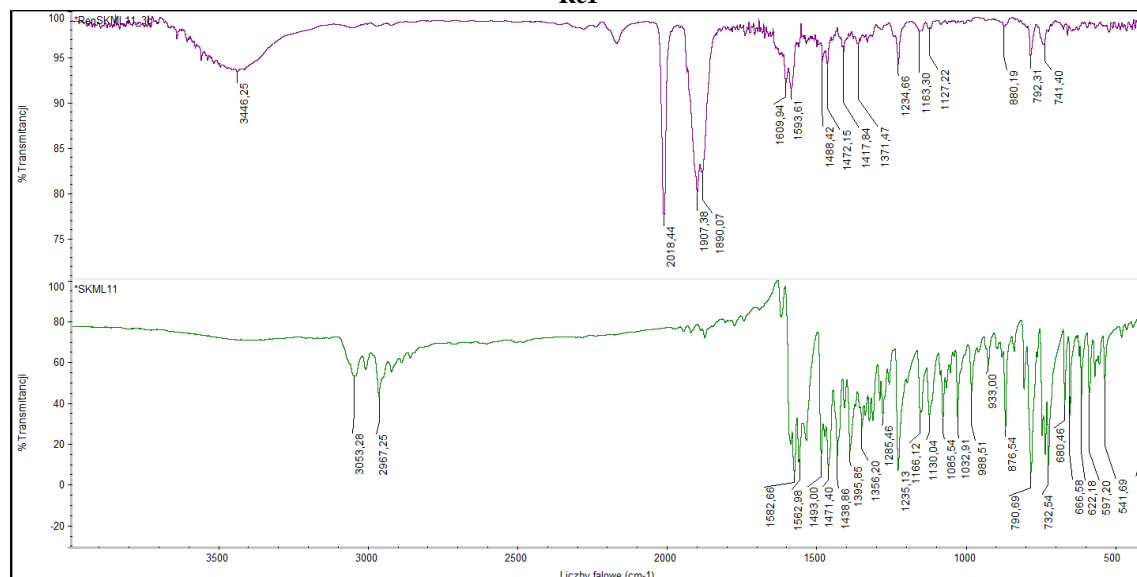


**Co4**

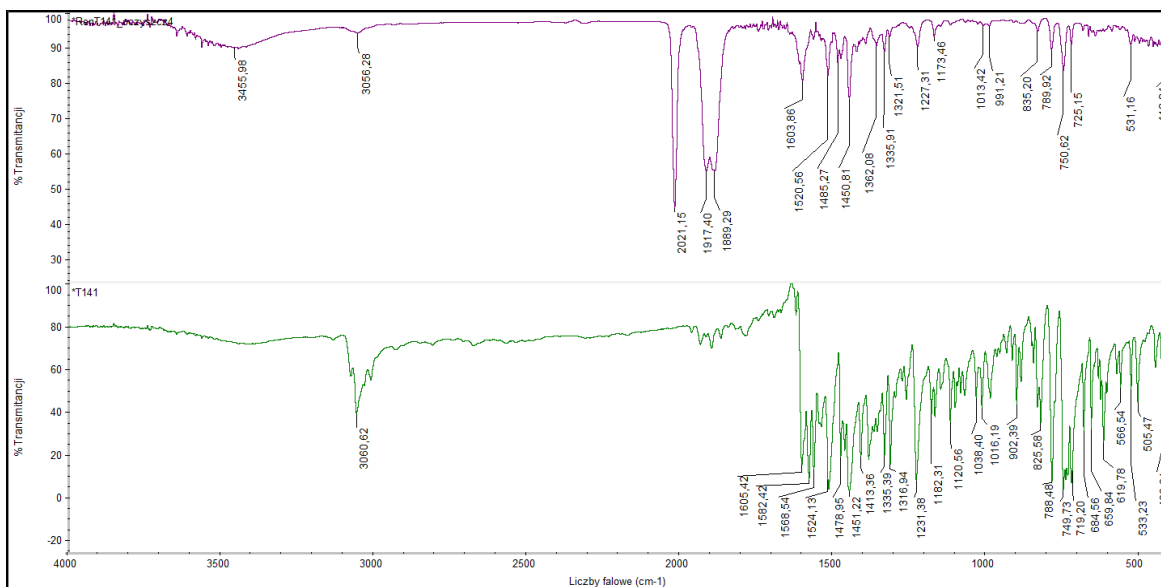
Rysunek S11. Widma IR otrzymanych związków kobaltu(II) (fioletowy) wraz z ich analogicznymi ligandami (zielony).



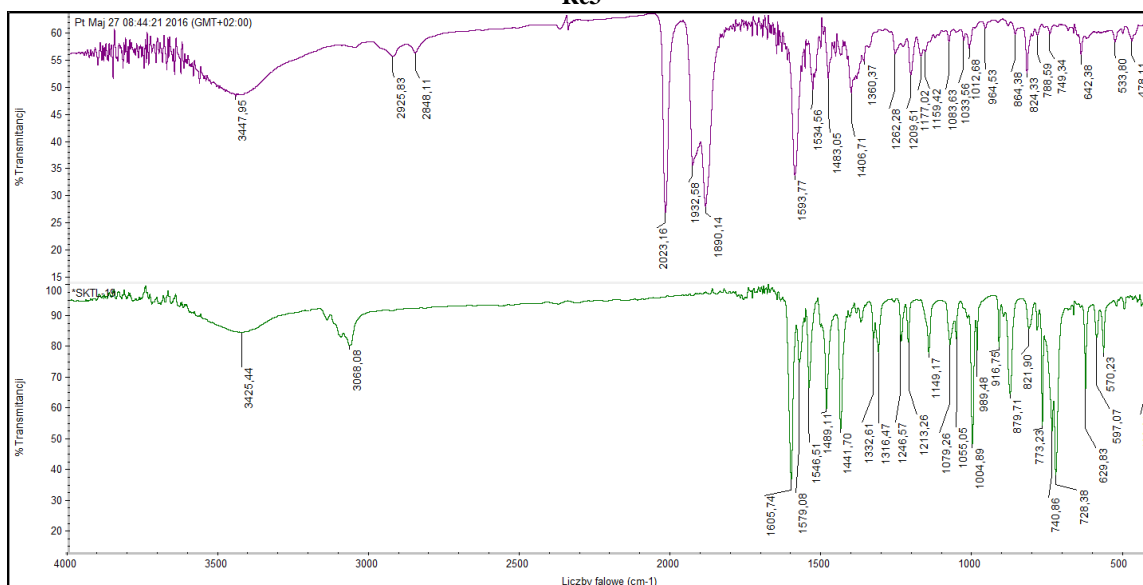
**Re1**



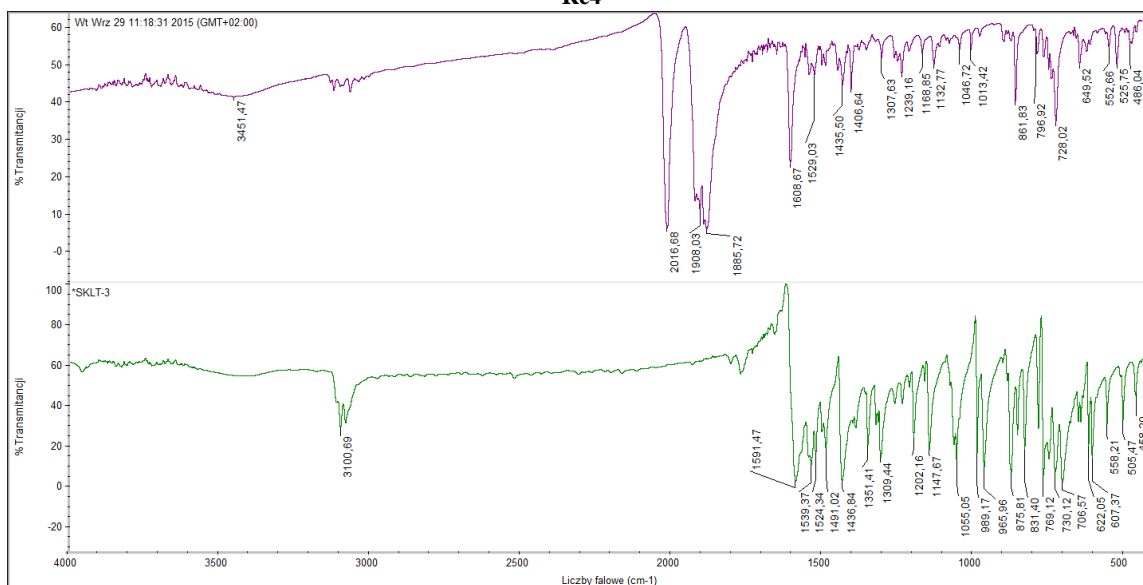
**Re2**



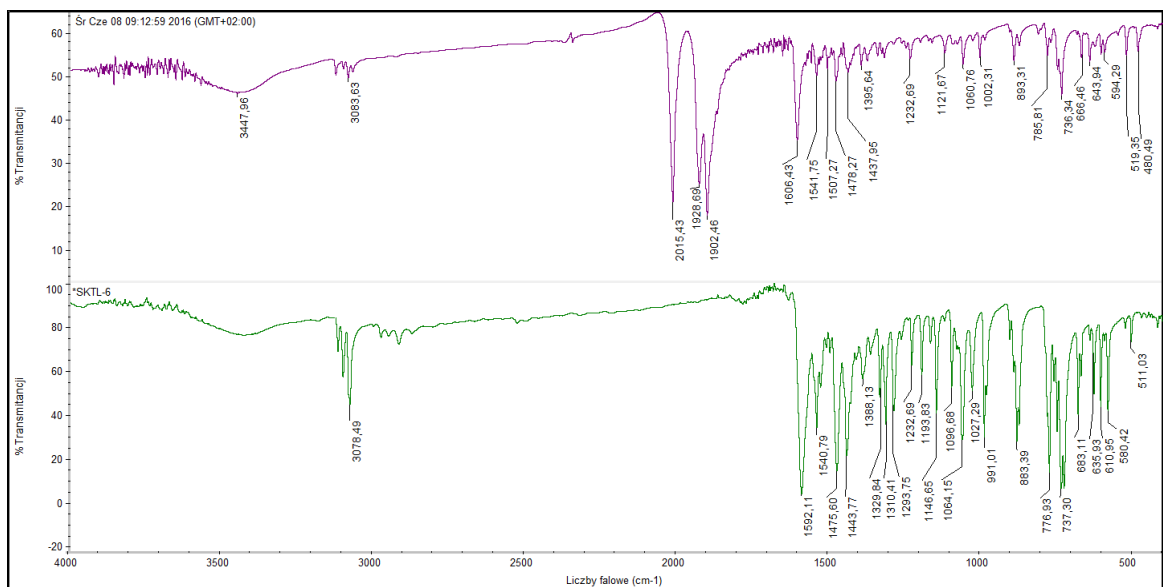
Re3



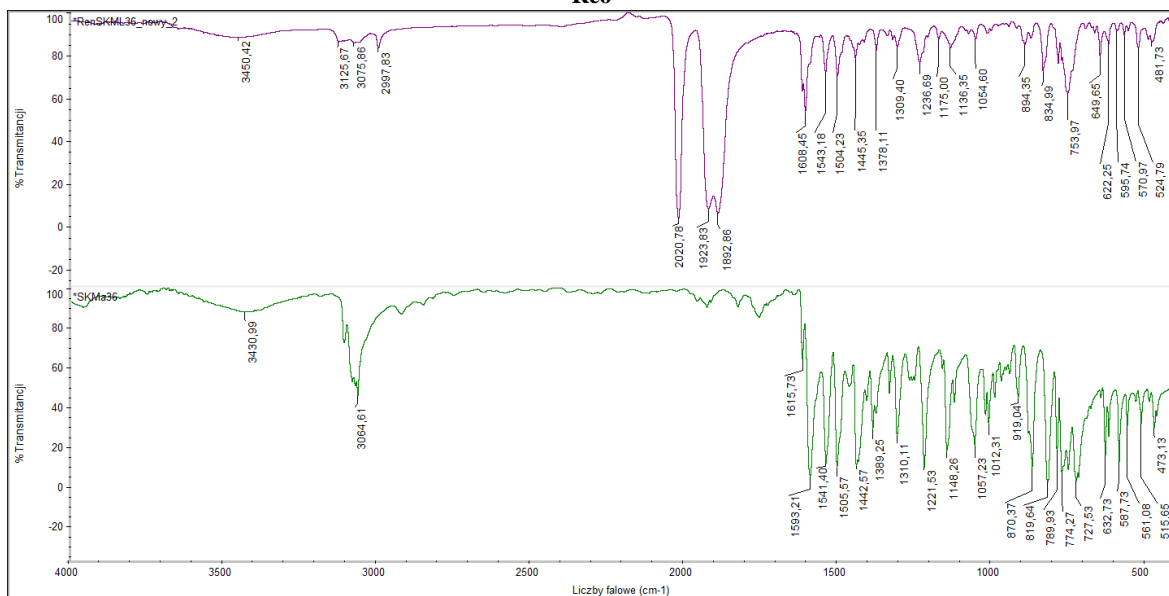
Re4



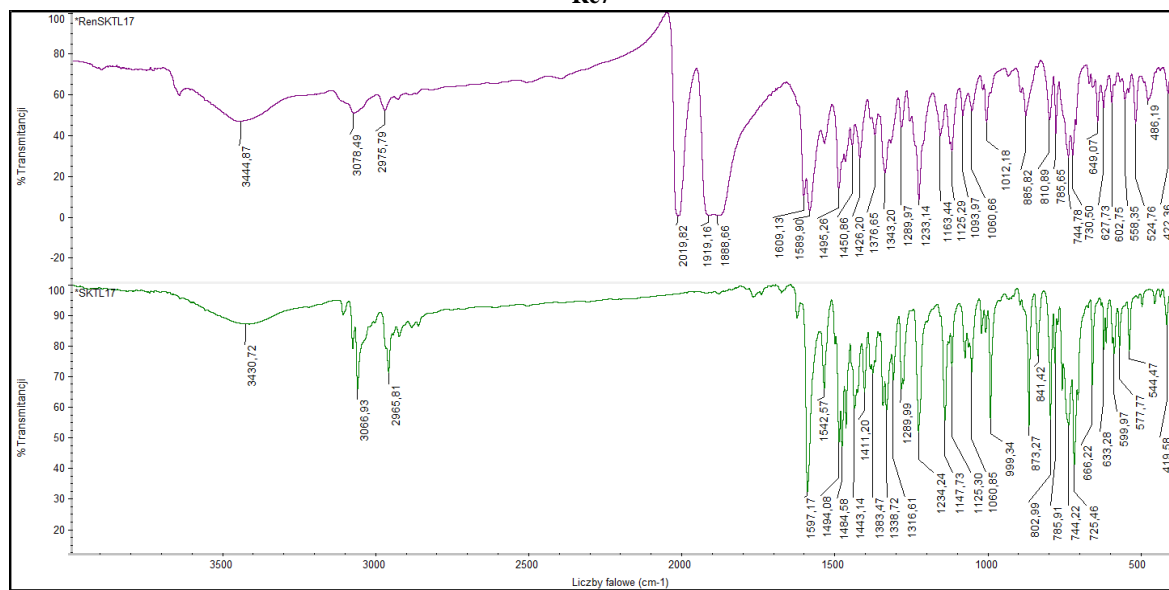
Re5



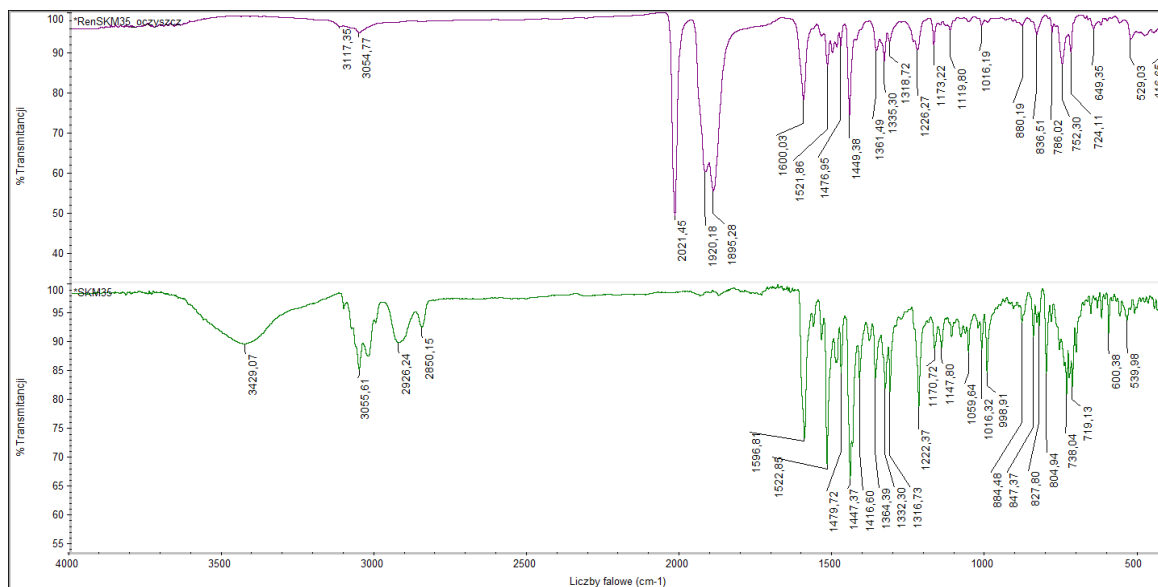
Re6



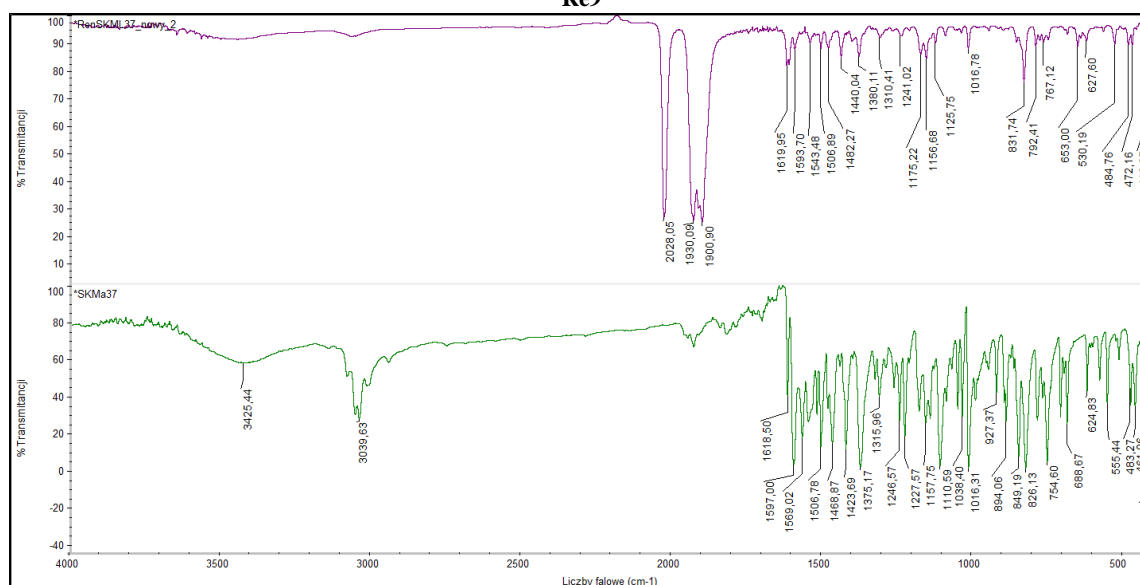
Re7



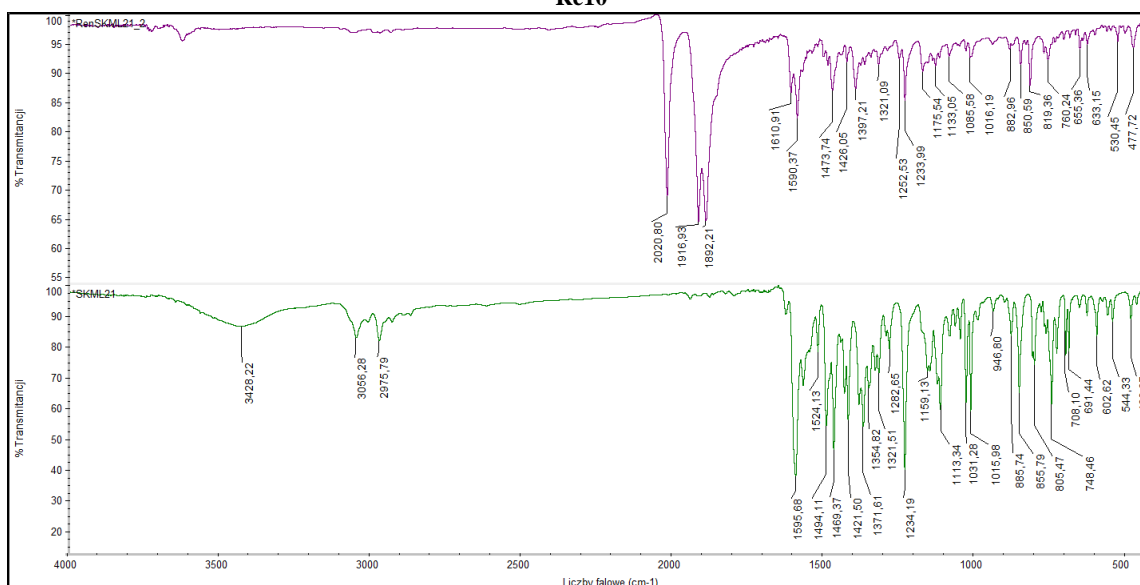
Re8



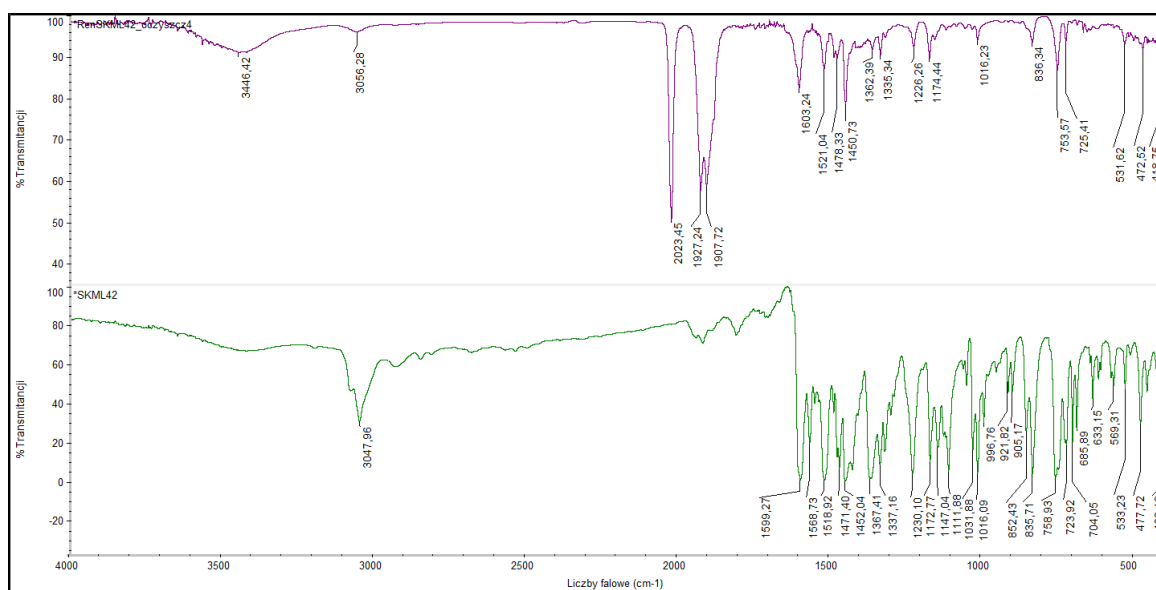
Re9



Re10



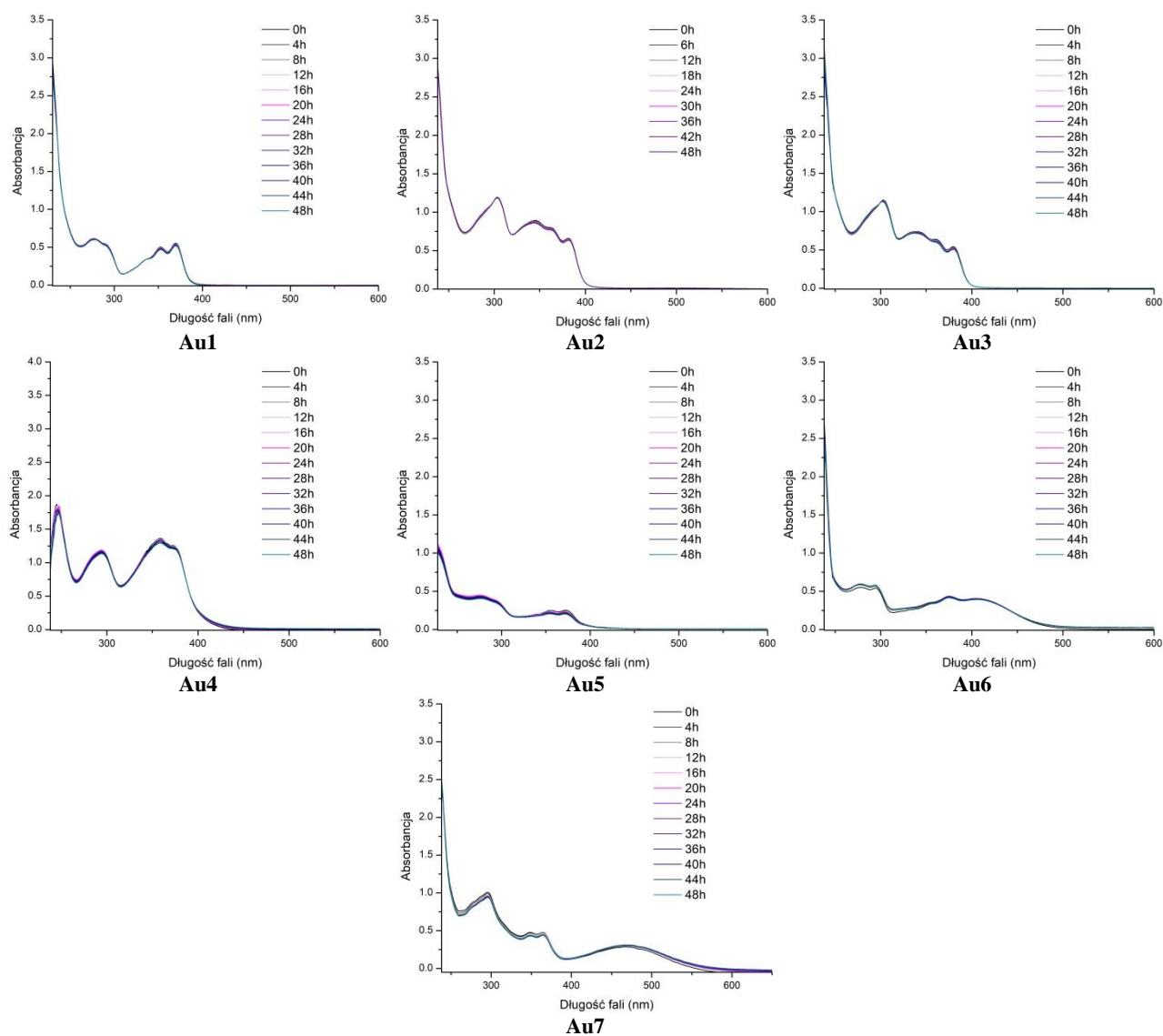
Re11



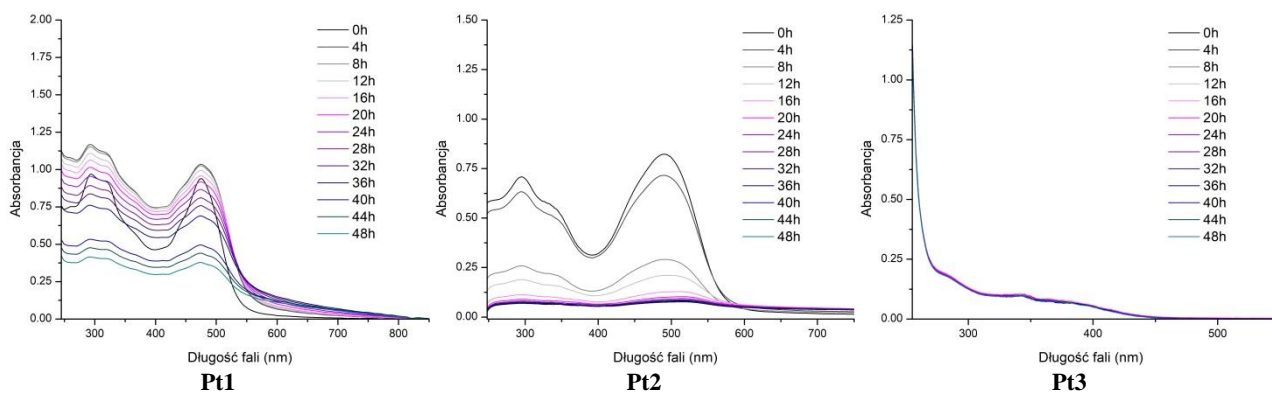
### Re12

**Rysunek S12.** Widma IR otrzymanych związków renu(I) (fioletowy) wraz z ich analogicznymi ligandami (zielony).

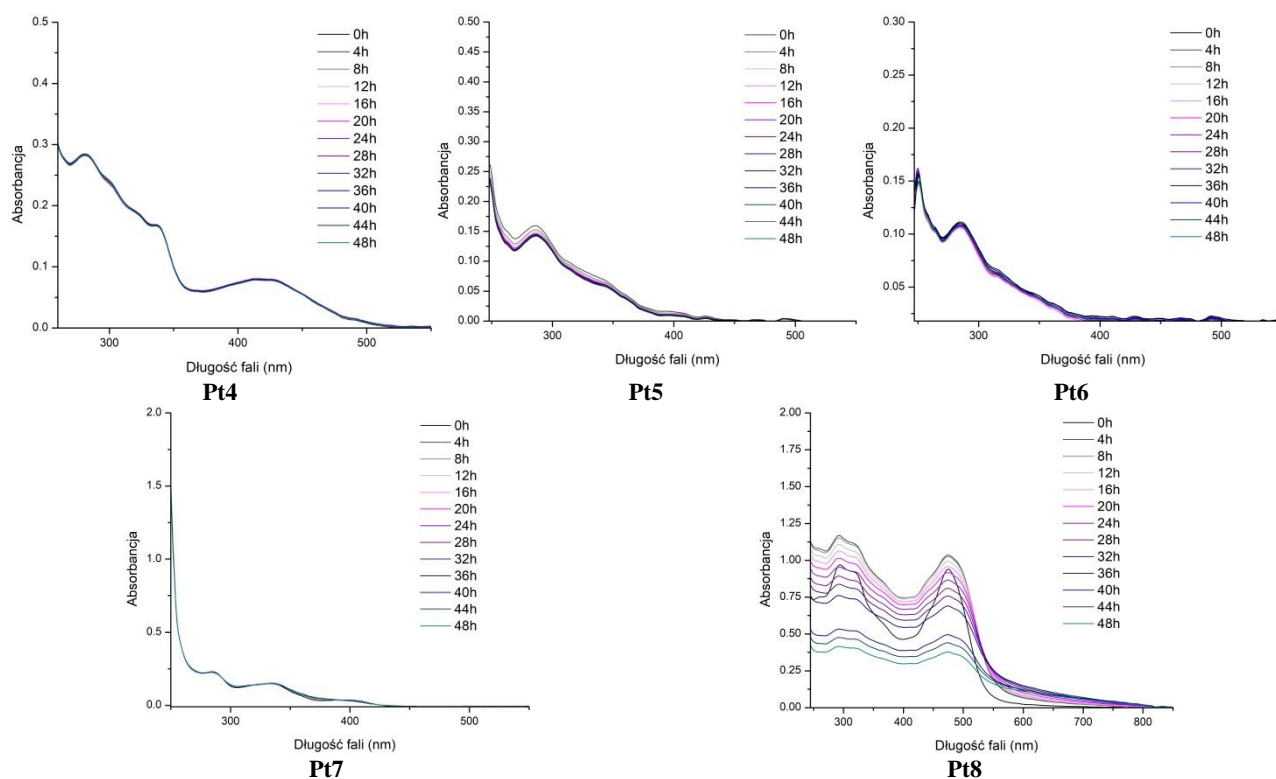
## UV-VIS



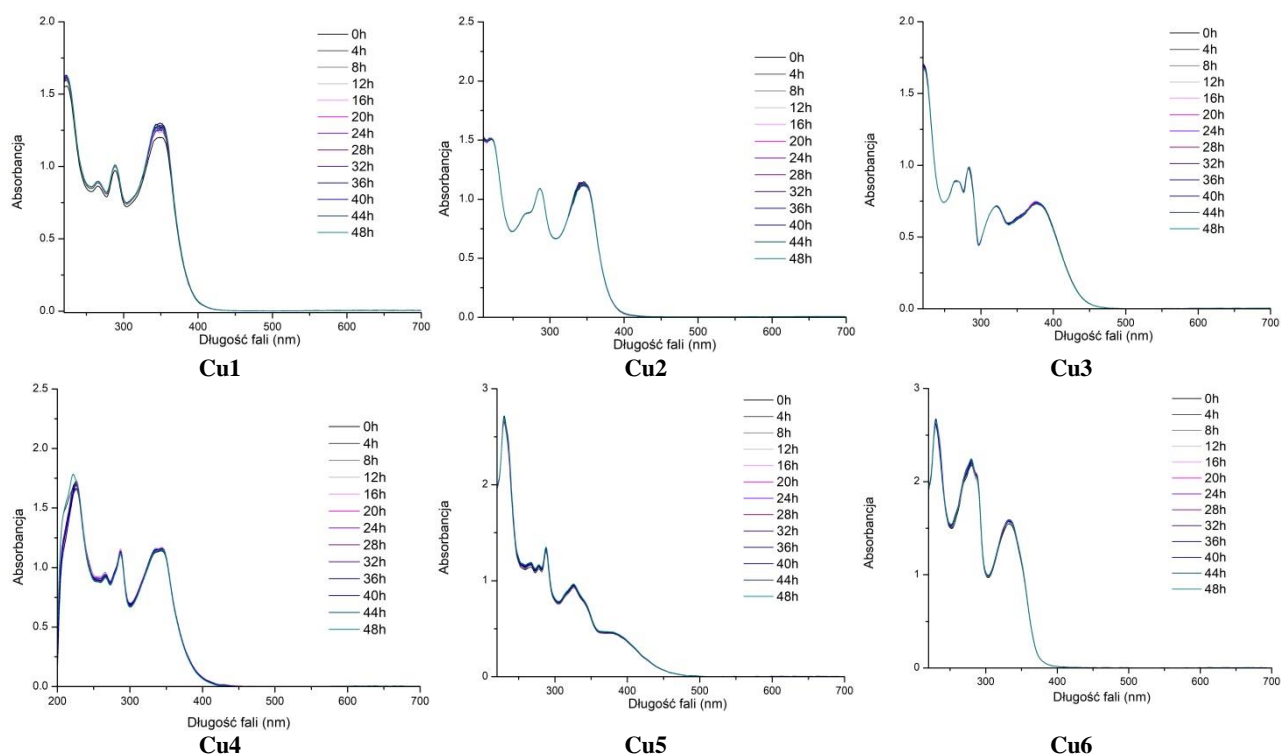
**Rysunek S13.** Widma UV-Vis otrzymanych związków złota(III) w roztworze buforu fosforanowego PBS, pomiary kolejnych widm przeprowadzano co 4 godziny przez okres 48 godzin.

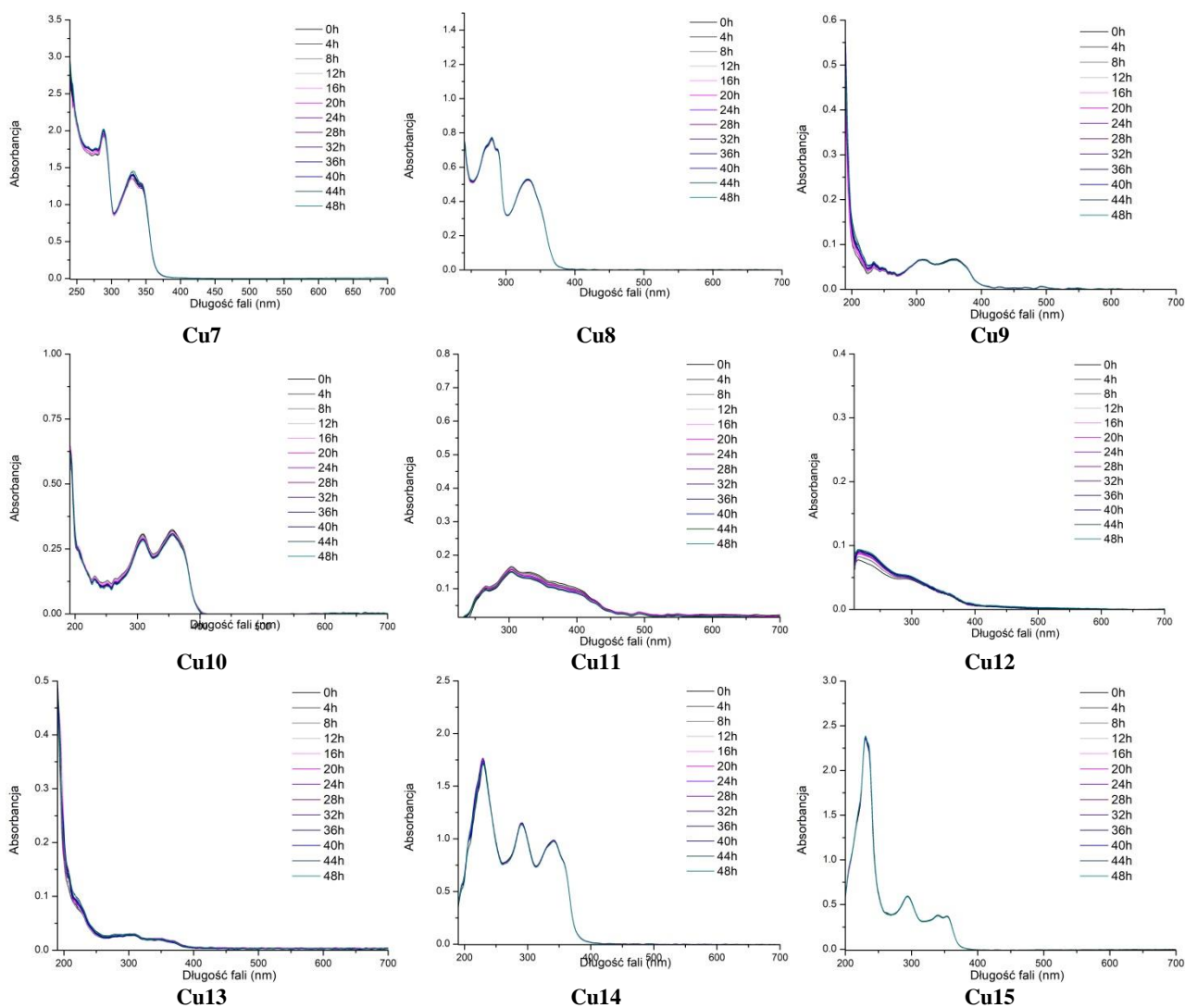






**Rysunek S14.** Widma UV-Vis otrzymanych związków platyny(II) w roztworze buforu fosforanowego PBS, pomiary kolejnych widm przeprowadzano co 4 godziny przez okres 48 godzin.

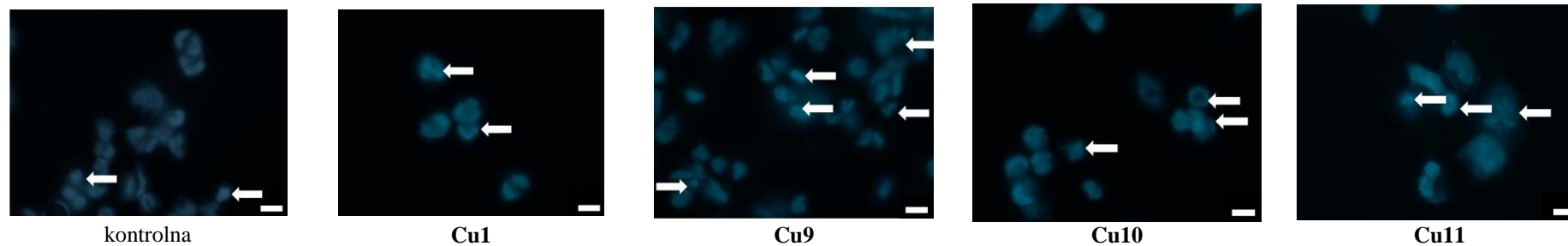




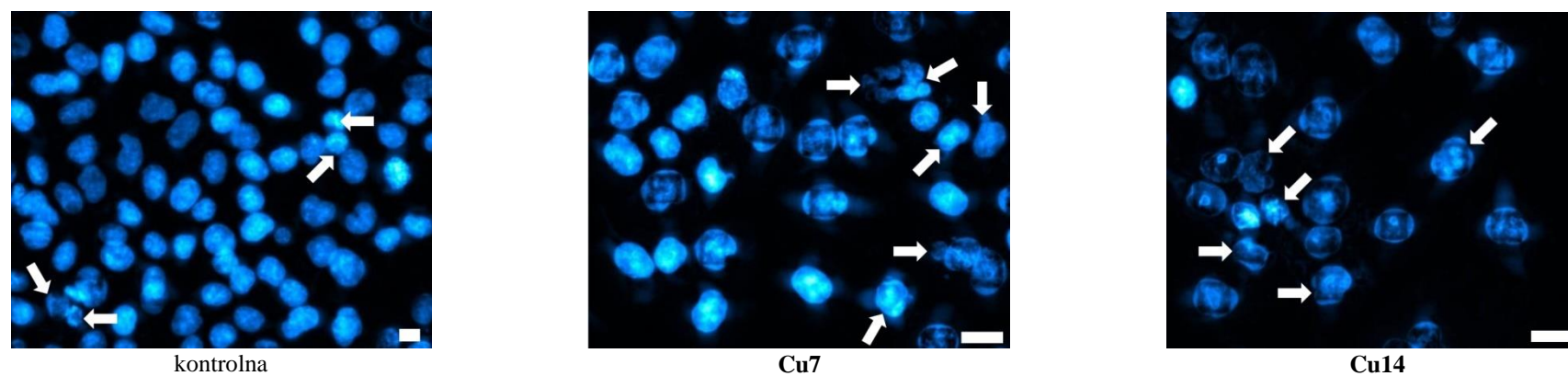
**Rysunek S15.** Widma UV-Vis otrzymanych związków miedzi(II) w roztworze buforu fosforanowego PBS, pomiary kolejnych widm przeprowadzano co 4 godziny przez okres 48 godzin.

# BADANIA BIOLOGICZNE

**Cu1 i Cu9-11 w linii A2780:**



**Cu7 i Cu14 w linii HCT114:**



**Rysunek S16.** Barwienie Hoechst dwóch linii komórkowych inkubowanych z wybranymi związkami koordynacyjnymi. Strzałkami oznaczono widoczne w komórkach zmiany apoptotyczne. Skala w prawym dolnym rogu = 10  $\mu$ M.